



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL  
ESPECIALIDAD DE MECÁNICA

PROYECTO FIN DE CARRERA

**DESARROLLO DE UN SISTEMA LIGANTE  
BASADO EN DERIVADOS CELULÓSICOS  
PARA LA OBTENCIÓN DE PIEZAS DE ACERO  
MEDIANTE LA TECNOLOGÍA MIM**

Autor: SERGIO GONZÁLEZ GONZÁLEZ

Directora: Dra. ANTONIA JIMENEZ MORALES

Tutor: JAVIER HIDALGO GARCÍA

LEGANÉS, 2015

***A mi familia***

*INDICE DE  
CONTENIDOS*

---

## INDICE DE CONTENIDOS

<b><u>CAPÍTULO 1: RESUMEN</u></b>	<b>14</b>
<b><u>CAPÍTULO 2: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</u></b>	<b>17</b>
<b><u>CAPÍTULO 3: INTRODUCCIÓN</u></b>	<b>20</b>
<b>3.1. <u>MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES</u></b>	<b>21</b>
3.1.1. <b><u>ANTECEDENTES HISTÓRICOS</u></b>	<b>21</b>
3.1.2. <b><u>DESCRIPCIÓN DEL PROCESO</u></b>	<b>22</b>
3.1.3. <b><u>COMPONENTES</u></b>	<b>24</b>
3.1.3.1. POLVOS METÁLICOS	24
3.1.3.1.1. MÉTODOS DE FABRICACIÓN	24
3.1.3.1.2. CARACTERIZACIÓN	30
3.1.3.2. SISTEMA LIGANTE	36
3.1.3.2.1. PROPIEDADES	36
3.1.3.2.2. CONSTITUYENTES	38
3.1.4. <b><u>ETAPAS DEL PROCESO</u></b>	<b>39</b>
3.1.4.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA	39
3.1.4.2. INYECCIÓN DEL "FEEDSTOCK"	41
3.1.4.2.1. OPERACIONES DEL CICLO DE INYECCIÓN	42
3.1.4.2.2. PARÁMETROS DEL PROCESO DE INYECCIÓN	43
3.1.4.3. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE	43
3.1.4.3.1. "DEBINDING" TÉRMICO	44
3.1.4.3.2. "DEBINDING" CON DISOLVENTE	45
3.1.4.3.3. "DEBINDING" CATALÍTICO	46
3.1.4.4. SINTERIZACIÓN	47
3.1.4.4.1. TIPOS	48
3.1.4.4.2. ETAPAS DE LA SINTERIZACIÓN	49
3.1.4.4.3. PARÁMETROS DE INFLUENCIA	50
3.1.4.4.4. FUERZAS IMPULSORAS	50
3.1.4.4.5. ATMÓSFERAS DE DESARROLLO	51

3.1.5. <b><u>VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL PROCESO MIM</u></b>	52
3.1.6. <b><u>MATERIALES Y APLICACIONES</u></b>	54
3.1.6.1. MATERIALES INDUSTRIALES	54
3.1.6.2. CAMPOS DE APLICACIÓN	55
3.2. <b><u>ACEROS PARA HERRAMIENTAS</u></b>	58
3.2.1. PROPIEDADES	58
3.2.2. ELEMENTO ALEANTES	59
3.3. <b><u>ACEROS INOXIDABLES</u></b>	61
3.3.1. TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES	61
3.3.2. ELEMENTOS ALEANTES	62
3.3.3. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	63
<b><u>CAPÍTULO 4: PROCESO EXPERIMENTAL</u></b>	64
4.1. <b><u>MATERIALES</u></b>	65
4.1.1. <b><u>POLVOS DE ACERO</u></b>	65
4.1.2. <b><u>COMPONENTES DEL SISTEMA LIGANTE</u></b>	67
4.2. <b><u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u></b>	69
4.2.1. <b><u>CARACTERIZACIÓN DEL POLVO METÁLICO</u></b>	71
4.2.1.1. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS	71
4.2.1.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	71
4.2.1.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD	72
A) DENSIDAD REAL	72
B) DENSIDAD APARENTE	72
C) DENSIDAD VIBRADA	73
4.2.1.4. ANÁLISIS QUÍMICO	74
A) LECO C/S MODELO CS-200	74
B) LECO O/N MODELO TC-500	74
4.2.2. <b><u>OBTENCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES</u></b>	75
4.2.3. <b><u>CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES</u></b>	78
4.2.3.1. MEDIDAS DEL PAR DE TORSIÓN	78

4.2.3.2. ANÁLISIS TÉRMICOS .....	78
A) CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	79
B) ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) .....	79
<b>4.2.4. SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES .....</b>	<b>80</b>
<b>4.2.5. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS "FEEDSTOCKS" .....</b>	<b>80</b>
4.2.5.2. DETERMINACIÓN DE LA CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA EN VOLUMEN DE POLVO ...	84
4.2.5.2. INSPECCIÓN VISUAL DE LA HOMogeneIDAD .....	85
4.2.5.3. EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN .....	85
4.2.5.4. DENSIDAD DE LOS "FEEDSTOCKS" .....	85
<b>4.2.6. SELECCIÓN DEL "FEEDSTOCK" .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2.7. INYECCIÓN .....</b>	<b>87</b>
4.2.7.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO .....	88
4.2.7.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....	89
4.2.7.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN .....	90
4.2.7.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE .....	92
A) INSPECCIÓN VISUAL .....	92
B) DENSIDAD DE LAS PIEZAS EN VERDE .....	92
C) RESISTENCIA A LA FLEXIÓN .....	92
<b>4.2.8. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE .....</b>	<b>93</b>
4.2.8.1. ELIMINACIÓN TÉRMICA .....	94
4.2.8.2. ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES .....	94
4.2.8.3. ELIMINACIÓN CATALÍTICA .....	95
<b><u>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u> .....</b>	<b>97</b>
<b>5.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO .....</b>	<b>98</b>
<b>5.1.1. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS .....</b>	<b>98</b>
5.1.1.1. ACERO 316L .....	98
5.1.1.2. ACERO T15 .....	99
<b>5.1.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA .....</b>	<b>99</b>
5.1.2.1. ACERO 316L .....	100
5.1.2.2. ACERO T15 .....	101

<b>5.1.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD</b>	<b>103</b>
5.1.3.1. DENSIDAD REAL	103
5.1.3.2. DENSIDAD APARENTE	103
5.1.3.3. DENSIDAD VIBRADA	104
5.1.3.4. CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA DE POLVO	105
<b>5.1.4. ANÁLISIS QUÍMICO</b>	<b>106</b>
5.1.4.1. CONTENIDOS DE CARBONO Y AZUFRE	106
5.1.4.2. CONTENIDOS DE OXÍGENO Y NITRÓGENO	107
<b>5.1.5. CONCLUSIONES CARACTERIZACIÓN DEL POLVO</b>	<b>108</b>
<b>5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES</b>	<b>109</b>
<b>5.2.1. EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN</b>	<b>109</b>
<b>5.2.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA</b>	<b>111</b>
5.2.2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	111
5.2.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)	113
<b>5.2.3. SELECCIÓN DEL SISTEMA LIGANTE</b>	<b>115</b>
<b>5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FEEDSTOCKS</b>	<b>116</b>
<b>5.3.1. HOMOGENEIDAD Y OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA SÓLIDA DEL FEEDSTOCK</b>	<b>117</b>
5.3.1.1. INSPECCIÓN VISUAL	117
5.3.1.2. EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN	118
5.3.1.3. DENSIDAD DE LOS FEEDSTOCKS	121
<b>5.3.2. SELECCIÓN DEL FEEDSTOCK</b>	<b>123</b>
<b>5.4. INYECCIÓN</b>	<b>125</b>
<b>5.4.1. PARÁMETROS DE INYECCIÓN ÓPTIMOS</b>	<b>125</b>
5.4.1.1. TEMPERATURA DEL CILINDRO DE INYECCIÓN	125
5.4.1.2. VOLUMEN DE INYECCIÓN	125
5.4.1.3. PRESIÓN DE INYECCIÓN	126
5.4.1.4. TEMPERATURA DEL MOLDE	126
5.4.1.5. VELOCIDAD DE INYECCIÓN	126
5.4.1.6. TIEMPO DE ENFRIAMIENTO	126
<b>5.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE</b>	<b>127</b>

5.4.2.1. INSPECCIÓN VISUAL .....	127
5.4.2.2. DENSIDAD DE LAS PIEZAS EN VERDE .....	128
5.4.2.3. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN .....	128
<b>5.5. <u>ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE</u> .....</b>	<b>130</b>
5.5.1. <u>ELIMINACIÓN TÉRMICA</u> .....	130
5.5.2. <u>ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES</u> .....	133
5.5.3. <u>ELIMINACIÓN CATALÍTICA</u> .....	139
<b><u>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES</u> .....</b>	<b>141</b>
<b><u>CAPÍTULO 7: LINEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN</u> .....</b>	<b>144</b>
<b><u>CAPÍTULO 8: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....</b>	<b>146</b>



## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1:</b> Ejemplos de piezas obtenidas mediante la tecnología MIM .....	22
<b>Figura 3.2:</b> Proceso general del moldeo por inyección de metales (MIM) .....	23
<b>Figura 3.3:</b> Diagrama de fabricación de polvos por atomización en agua .....	25
<b>Figura 3.4:</b> Diagrama de fabricación de polvos mediante atomización por gas .....	26
<b>Figura 3.5:</b> Variables que intervienen en el proceso de atomización por gas .....	27
<b>Figura 3.6:</b> Método mecánico de fabricación de polvos por impacto .....	29
<b>Figura 3.7:</b> Ejemplos de polvos metálicos fabricados por diferentes métodos .....	29
<b>Figura 3.8:</b> Formas más representativas de polvos metálicos .....	31
<b>Figura 3.9:</b> Diagrama del proceso de mezclado del polvo metálico y el sistema ligante para obtener el "feedstock" .....	41
<b>Figura 3.10:</b> Proceso de inyección del "feedstock" .....	42
<b>Figura 3.11:</b> Proceso de eliminación del ligante .....	44
<b>Figura 3.12:</b> Proceso de sinterización .....	47
<b>Figura 3.13:</b> Progreso en la formación de porosidad secundaria durante la sinterización en fase líquida .....	49
<b>Figura 4.1:</b> Esquema del procedimiento experimental seguido .....	70
<b>Figura 4.2:</b> Flujómetro Hall utilizado para medir experimentalmente la densidad aparente de los polvos metálicos .....	73
<b>Figura 4.3:</b> Mezcladora ThermoHaake modelo Haake Rheocord 252p utilizada .....	75
<b>Figura 4.4:</b> Analizador térmico Perkin Elmer STA 6000 .....	79
<b>Figura 4.5:</b> Equipo de molienda utilizado para los feedstocks .....	87
<b>Figura 4.6:</b> Máquina AB Machinery modelo AB-400 utilizada en la inyección .....	88
<b>Figura 4.7:</b> Máquina utilizada para el ensayo de flexión de las piezas .....	93
<b>Figura 4.8:</b> Esquema debinding catalítico con acetona .....	96
<b>Figura 5.1:</b> Micrografías obtenidas de los polvos de acero 316L .....	98
<b>Figura 5.2:</b> Micrografías obtenidas de los polvos de acero T15 .....	99
<b>Figura 5.3:</b> Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero 316L empleando agua destilada como dispersante .....	100

---

---

<b>Figura 5.4:</b> Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero 316L empleando aire seco como dispersante .....	100
<b>Figura 5.5:</b> Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero T15 empleando agua destilada como dispersante .....	101
<b>Figura 5.6:</b> Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero T15 empleando aire seco como dispersante .....	101
<b>Figura 5.7:</b> Evolución del par de torsión de los ligantes en función del tiempo y la temperatura .....	110
<b>Figura 5.8:</b> Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los sistemas ligantes .....	111
<b>Figura 5.9:</b> Análisis termogravimétrico (TGA) de todos los ligantes fabricados .....	114
<b>Figura 5.10:</b> Comparativa de los diagramas obtenidos mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de los ligantes 8 y 9 .....	115
<b>Figura 5.11:</b> Evolución del par de torsión de las diferentes mezclas polvo de acero-sistema ligante .....	119
<b>Figura 5.12:</b> Comparativa de la evolución del par de torsión de los diferentes feedstocks .....	123

**INDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 3.1:</b> Principales métodos comerciales de producción de polvos .....	30
<b>Tabla 3.2:</b> Ventajas e inconvenientes del polvo según sus características .....	35
<b>Tabla 3.3:</b> Propiedades necesarias de un sistema ligante en la tecnología MIM .....	37
<b>Tabla 3.4:</b> Sistemas ligantes más empleados en MIM .....	39
<b>Tabla 3.5:</b> Ventajas y desventajas del debinding con disolvente respecto al térmico .....	46
<b>Tabla 3.6:</b> Ventajas y desventajas del "debinding" catalítico respecto a las técnicas convencionales de eliminación de ligante en MIM .....	47
<b>Tabla 3.7:</b> Limitaciones de diseño y fabricación de las piezas obtenidas mediante MIM .....	54
<b>Tabla 3.8:</b> Áreas de mercado, aplicaciones y materiales utilizados con mayor frecuencia en MIM ....	57
<b>Tabla 4.1:</b> Composición química de los aceros AISI T15 y AISI 316L .....	66
<b>Tabla 4.2:</b> Características más importantes de los componentes del sistema ligante .....	68
<b>Tabla 4.3:</b> Parámetros de funcionamiento de la mezcladora .....	76
<b>Tabla 4.4:</b> Densidad de los componentes del sistema ligante según los fabricantes .....	76
<b>Tabla 4.5:</b> Composición de los sistemas ligantes fabricados .....	77
<b>Tabla 4.6:</b> Composición de todos los "feedstocks" fabricados sin HDPE .....	82
<b>Tabla 4.7:</b> Composición de todos los "feedstocks" fabricados con HDPE .....	83
<b>Tabla 4.8:</b> Condiciones del proceso de mezclado en la fabricación de los feedstocks .....	83
<b>Tabla 5.1:</b> Comparativa de la distribución del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) de los polvos según el fabricante y los resultados del análisis experimental .....	102
<b>Tabla 5.2:</b> Distribución del tamaño de partícula (%) de los polvos de acero obtenida .....	103
<b>Tabla 5.3:</b> Densidad de los polvos de acero medida con el picnómetro de helio y según el fabricante .....	103
<b>Tabla 5.4:</b> Densidad aparente promedio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de los polvos de acero .....	104
<b>Tabla 5.5:</b> Empaquetamiento (%) de las partículas de polvo .....	104
<b>Tabla 5.6:</b> Densidad vibrada promedio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) de los polvos de acero .....	104
<b>Tabla 5.7:</b> Compactación de los polvos de acero (CCVP) .....	105
<b>Tabla 5.8:</b> Contenido de carbono y azufre en los polvos metálicos .....	106
<b>Tabla 5.9:</b> Contenido de oxígeno y nitrógeno en los polvos metálicos .....	107

---

<b>Tabla 5.10:</b> Composición de todos los feedstocks fabricados .....	116
<b>Tabla 5.11:</b> Comparativa entre densidades teóricas y experimentales de los feedstocks .....	122
<b>Tabla 5.12:</b> Parámetros de operación óptimos durante la etapa de inyección .....	127
<b>Tabla 5.13:</b> Promedio de las densidades obtenidas para las piezas en verde .....	128
<b>Tabla 5.14:</b> Resultados obtenidos en el ensayo de flexión a tres puntos de las piezas en verde .....	129
<b>Tabla 5.15:</b> Condiciones de trabajo durante el “debinding térmico” .....	130
<b>Tabla 5.16:</b> Dimensiones y pesos de las piezas antes y después del “debinding térmico” .....	131
<b>Tabla 5.17:</b> Variación dimensional y en peso de las piezas en verde después del “debinding térmico” .....	132
<b>Tabla 5.18:</b> Dimensiones y pesos iniciales de las piezas (antes de sumergirlas en agua) .....	134
<b>Tabla 5.19:</b> Dimensiones y pesos intermedios de las piezas (al sacarlas del agua) .....	135
<b>Tabla 5.20:</b> Variación de dimensiones y pesos sufrida por las piezas (al sacarlas del agua) .....	136
<b>Tabla 5.21:</b> Dimensiones y pesos finales de las piezas (al sacarlas del horno) . .....	137
<b>Tabla 5.22:</b> Variación de dimensiones y pesos en las piezas (al sacarlas del horno) .....	138
<b>Tabla 5.23:</b> Resumen de la variación dimensional (%) sufrida por las piezas .....	139

## INDICE DE ECUACIONES

<b>Ecuación 3.1:</b> Parámetro de densificación del polvo metálico .....	34
<b>Ecuación 4.1:</b> Determinación de la densidad aparente .....	72
<b>Ecuación 4.2:</b> Determinación empaquetamiento de los polvos .....	73
<b>Ecuación 4.3:</b> Determinación de la densidad vibrada .....	73
<b>Ecuación 4.4:</b> Determinación compactación de los polvos .....	74
<b>Ecuación 4.5:</b> Determinación del peso de cada uno de los elementos presentes en la mezcla .....	76
<b>Ecuación 4.6:</b> Determinación de la carga crítica en volumen de polvo (CCVP) .....	84
<b>Ecuación 4.7:</b> Determinación de densidades del feedstock mediante la regla de las mezclas (I) .....	86
<b>Ecuación 4.8:</b> Determinación de densidades del feedstock mediante la regla de las mezclas (II) ....	86
<b>Ecuación 4.9:</b> Determinación de densidades del feedstock mediante la regla de las mezclas (III) ...	86
<b>Ecuación 4.10:</b> Determinación de la resistencia a la flexión .....	93
<b>Ecuación 5.1:</b> Tamaño de partículas de polvo. Parámetro de distribución de la pendiente ( $s_w$ ) .....	99

# *CAPÍTULO 1*

## *RESUMEN*

---

# CAPÍTULO 1

## RESUMEN

En el presente Proyecto Fin de Carrera se ha llevado a cabo un estudio para determinar la viabilidad de obtener piezas complejas de acero mediante el proceso de moldeo por inyección de polvos, utilizando novedosos sistemas ligantes cuya composición está basada, principalmente, en un derivado de la celulosa como es el acetato butirato de celulosa.

Para el desarrollo del estudio se seleccionaron dos tipos de polvos metálicos cuyo procesado mediante la tecnología del moldeo por inyección de metales (MIM) presentara un elevado interés industrial. Se eligió un polvo de acero rápido para herramientas al Tungsteno (acero T15) y un acero inoxidable austenítico (acero 316L). Ambos polvos de acero fueron mezclados, en diferentes proporciones, con varios sistemas ligantes multicomponentes constituidos mayoritariamente por acetato butirato de celulosa (CAB). El resto de constituyentes utilizados fueron polietilenglicol (PEG), glicerina (GLI), polietileno de alta densidad (HDPE) y, finalmente, se utilizó además ácido esteárico como agente surfactante.

Antes de comenzar la fabricación de las mezclas polvo-ligante se caracterizaron ambos polvos metálicos con el fin de asegurar que presentaban unas características adecuadas para su utilización en MIM. Como aspectos más destacables, se analizó el tamaño de las partículas, su morfología utilizando la técnica de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la densidad.

Con los sistemas ligantes se procedió de forma similar. Se fabricaron 11 ligantes en los que se varió el porcentaje de cada uno de sus constituyentes, manteniendo siempre presente el acetato butirato de celulosa en una mayor proporción (mínimo 52% en volumen y máximo 80%) respecto al resto de componentes. Una vez obtenidos todos los sistemas ligantes se continuó con su caracterización al igual que se hizo anteriormente con los polvo metálicos. Para ello se estudió la viscosidad analizando la evolución del par de torsión y se realizaron análisis térmicos como son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).

Dichos análisis aportan información sobre las temperaturas de transformación y degradación térmica permitiendo diseñar el procesado de forma idónea al comportamiento de los materiales seleccionados.

Tras conocer los resultados obtenidos en dicha caracterización se decidió seleccionar a los 2 sistemas ligantes que mejores propiedades ofrecían para su posterior mezclado con los polvos metálicos. El paso siguiente fue fabricar 13 mezclas diferentes de polvo-ligante siendo necesario establecer la proporción óptima de ambos componentes según su viscosidad. Estudiando el comportamiento de todas ellas (homogeneidad, viscosidad, carga crítica en volumen de polvo, etc...) se decidió continuar el proceso experimental con los polvos de acero T15 para no alargar en exceso el estudio, además de presentar unas características ligeramente favorables para ser utilizados en MIM frente a los polvos de acero 316L. Por este motivo, se escogieron 3 "feedstocks" de dichos polvos para continuar el proceso con la etapa de inyección.

Durante la etapa de inyección de las diferentes mezclas se procedió a la fabricación de componentes en verde (formados por polvo metálico y ligante). Para realizar una inyección satisfactoria fue necesario diseñar

el ciclo de inyección optimizando parámetros como la temperatura, el volumen, la presión y el tiempo de enfriamiento de modo que las piezas obtenidas no presentaran defectos de fabricación y fueran lo suficientemente resistentes para soportar la manipulación necesaria en las etapas posteriores. Para ello se caracterizaron las piezas en verde obtenidas midiendo tanto densidad como resistencia a flexión.

Por último, se intentó determinar cuáles eran las técnicas de eliminación del ligante más convenientes teniendo en cuenta los materiales y los sistemas ligantes utilizados. Se diseñaron ciclos de eliminación térmicos y combinados de extracción con disolventes seguido de un ciclo térmico para obtener piezas en marrón de las que se evaluó su variación dimensional y su pérdida de peso como consecuencia de la cantidad de ligante eliminada. Además, se probó llevar a cabo diferentes eliminaciones catalíticas mediante ácido nítrico, acetona y ácido peryódico ya que el acetato butirato de celulosa (CAB) es susceptible a este tipo de eliminación, sin embargo, indicar que en este último caso no se obtuvieron los resultados deseados.



*CAPÍTULO 2*  
*MOTIVACIÓN*  
*Y OBJETIVOS*

---

## CAPÍTULO 2

### MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El procesado de moldeo por inyección de polvos metálicos, también conocido como MIM, es una tecnología que ha experimentado un crecimiento notable en las últimas décadas debido a que constituye una alternativa rentable para la fabricación de piezas de pequeño tamaño y difícil geometría. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones entre las que cabe destacar la contaminación generada habitualmente a la hora de llevar a cabo la eliminación de los sistemas ligantes. Esta circunstancia se debe al origen de los compuestos que forman los ligantes a utilizar ya que provienen, generalmente, de derivados petrolíferos que generan dióxido de carbono durante su eliminación.

Debido a esto, el principal objetivo este proyecto es el estudiar la viabilidad de fabricar un sistema ligante novedoso basado en derivados naturales que permita disminuir la contaminación durante su posterior eliminación. Concretamente, como componente mayoritario en la composición del ligante, se ha utilizado un derivado natural (acetato butirato de celulosa) que ofrece como ventajas principales la no emisión de dióxido de carbono y la posibilidad de llevar a cabo eliminaciones térmicas y, aunque menos ecológicas, eliminaciones catalíticas en presencia de ácidos de forma mucho más rápida y a menores temperaturas. Respecto a componentes presentes en menores proporciones se han utilizado polietilenglicol y glicerina como lubricantes y plastificantes solubles en agua, ácido esteárico como agente surfactante y polietileno de alta densidad que permite llevar a cabo eliminaciones catalíticas sin que las piezas se desmoronen en el proceso.

En cuanto a los polvos metálicos utilizados fueron seleccionados teniendo en cuenta su elevado interés industrial. Así, se trabajó con polvos de un acero rápido de herramientas al Tungsteno como es el T15 y con polvos de un acero inoxidable austenítico 316L, ambos demandados en gran medida en una amplia gama de sectores.

Para conseguir alcanzar estos objetivos y debido al gran número de etapas que constituyen esta ruta de procesado, fue imprescindible definir un cierto número de objetivos parciales que se describen a continuación:

- Verificar que los polvos metálicos seleccionados presentan las características idóneas para ser utilizados adecuadamente mediante esta tecnología de procesado. Destacar en este aspecto la importancia de que ofrezcan una morfología esférica y un tamaño de partícula que no supere las 20  $\mu\text{m}$ .
- Fabricar y evaluar la viscosidad y homogeneidad de los diferentes sistemas ligantes que, posteriormente, se mezclarán con los polvos de acero para obtener los "feedstocks" correspondientes.
- Caracterizar térmicamente los sistemas ligantes mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

- Elaborar los “feedstocks” con los ligantes seleccionados, intentando aumentar, en la medida de lo posible, la carga de polvo presente en la mezcla con el fin de disminuir la cantidad de ligante y favorecer así la posterior etapa de eliminación teniendo un mejor control dimensional de las piezas.
- Evaluar viscosidad, homogeneidad y efectividad de mezclado de todos los “feedstocks” fabricados analizando la densidad y el par de torsión de los mismos, verificando que son los adecuados para realizar la inyección de forma satisfactoria.
- Fabricar los componentes en verde mediante moldeo por inyección de los “feedstocks”, determinación de los parámetros de inyección óptimos para conseguir componentes bien moldeados y sin defectos y, caracterización de las piezas en verde.
- Diseñar ciclos de eliminación del ligante y evaluar su viabilidad y eficacia. Llevar a cabo eliminaciones térmicas y con disolventes, así como la eliminación catalítica buscando reducir tiempos de eliminación a pesar de que, teóricamente, este tipo de eliminación implica mayores niveles de contaminación que los anteriores.

*CAPÍTULO 3*  
*INTRODUCCIÓN*

---

# CAPÍTULO 3

## INTRODUCCIÓN

### 3.1. MOLDEO POR INYECCIÓN DE METALES

#### 3.1.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La tecnología de *moldeo por inyección de polvos* (PIM) combina las ventajas de la inyección de plásticos convencional con la obtención de piezas metálicas o cerámicas mediante pulvimetalurgia. De ella surge el *moldeo por inyección de metales* (MIM) que se dedica exclusivamente a la utilización de materiales metálicos<sup>1</sup>.

En la actualidad, el moldeo por inyección de polvos es una de las múltiples rutas de procesamiento existentes para fabricar y obtener componentes con una forma muy próxima a la final deseada (conocidas como tecnologías "near net shape"). Se basan en la aplicación de calor a temperaturas por debajo del punto de fusión del constituyente mayoritario de la mezcla y la posterior inyección en un molde que confiere a la pieza la forma requerida, pudiéndose aplicar a la mayoría de los materiales ingenieriles que existen. Como resultado de esta gran diversidad han ido apareciendo diferentes variantes dependiendo del tipo de material fabricado denominándose CIM al moldeo por inyección de polvos cerámicos, CCIM en el caso de los carburos cementados, HMIM para los denominados "materiales duros" y MIM cuando el polvo utilizado es metálico. A pesar de esta gran variedad, todos los procesos son muy similares y sólo se diferencian en lo que concierne a la naturaleza química del polvo y a las temperaturas de sinterización utilizadas<sup>2</sup>.

El origen de esta ciencia se remonta a principios de 1920 cuando ya se habían producido algunas piezas cerámicas por esta vía. De hecho, en 1929 ya se había concedido la primera patente de producción de piezas cerámicas mediante moldeo por inyección. Pero, debido a la falta de conocimiento que existía sobre esta novedosa técnica y al limitado desarrollo de la maquinaria existente, los años que vinieron a continuación no trajeron consigo un desarrollo destacado. En la década comprendida entre los años 1940 y 1950 la tecnología siguió evolucionando en Alemania, Inglaterra, Japón, y en los Estados Unidos, y algunas empresas ya fabricaban componentes a partir de carburos metálicos o materiales cerámicos con volúmenes de producción pequeños<sup>3</sup>.

El siguiente avance que se produjo en la tecnología PIM lo marcaron la industria textil y la industria de la soldadura entre 1950 y 1960. En la primera se llevó a cabo la sustitución de guías metálicas por cerámicas para evitar el excesivo desgaste y en la segunda se emplearon boquillas cerámicas de geometría muy complicada. Sin embargo, pese a la aplicación exitosa del proceso PIM a la producción de un gran número de piezas, el mercado continuaba fragmentado y relativamente pequeño. Hubo que esperar hasta el año 1979, en el que fueron otorgados dos premios de diseño a productos obtenidos por PIM, para que esta tecnología se afanzara industrialmente y comenzara su verdadero desarrollo. Uno fue a la producción de un tornillo

sellante empleado en aerolíneas comerciales y otro fue a la cámara de propulsión para el motor de un cohete espacial<sup>4</sup>.

A partir de esta época, la vertiente del PIM que utiliza polvos metálicos (MIM) empieza a atraer una mayor atención y comienzan a aparecer numerosas patentes en las que se modifican la composición de los ligantes y las formas de eliminarlos y que son la base de la mayoría de los procesos industriales que existen en la actualidad. A pesar de ello, la gran carencia científica unida a la falta de la infraestructura y las técnicas de marketing adecuadas provocaron que muchas aplicaciones, bastante prometedoras a priori, no tuvieran el éxito comercial esperado y muchas de las primeras empresas dedicadas al PIM fueron vendidas o reformadas. Fue a finales de los ochenta cuando, por fin, la producción de piezas a gran escala se desarrolló con éxito para muchas aplicaciones diversas. Este éxito se debe principalmente a las ventajas que esta tecnología de procesamiento ofrecía frente a otras más convencionales como la fundición, la forja, la extrusión o el mecanizado que requerían mayores costes asociados a procesos de acabado principalmente. En algunos casos, la conversión de un componente a la tecnología pulvimetalúrgica implica ahorros de hasta un 40%<sup>5</sup>.

No obstante, el gran crecimiento experimentado por esta tecnología durante los últimos 20 años no ha podido impedir que la industria actual sea relativamente pequeña por lo que todavía es necesario realizar un gran esfuerzo en tareas de carácter técnico como la creación de patrones de calidad, la formación de personal, la cualificación tanto de vendedores como de suministradores y la adaptación de equipos a necesidades particulares de proceso<sup>5</sup>.

### **3.1.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO**

El moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM) constituye una tecnología que permite la producción de piezas metálicas de pequeñas dimensiones con geometrías complejas (ver figura 3.1). Dicha tecnología es una aplicación concreta del moldeo por inyección de polvos (PIM), la cual combina las características propias del moldeo por inyección de materiales plásticos con las técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales que permiten obtener piezas de metal denso a partir de polvos metálicos tras un proceso de sinterización.



**Figura 3.1:** Ejemplos de piezas obtenidas mediante la tecnología MIM.

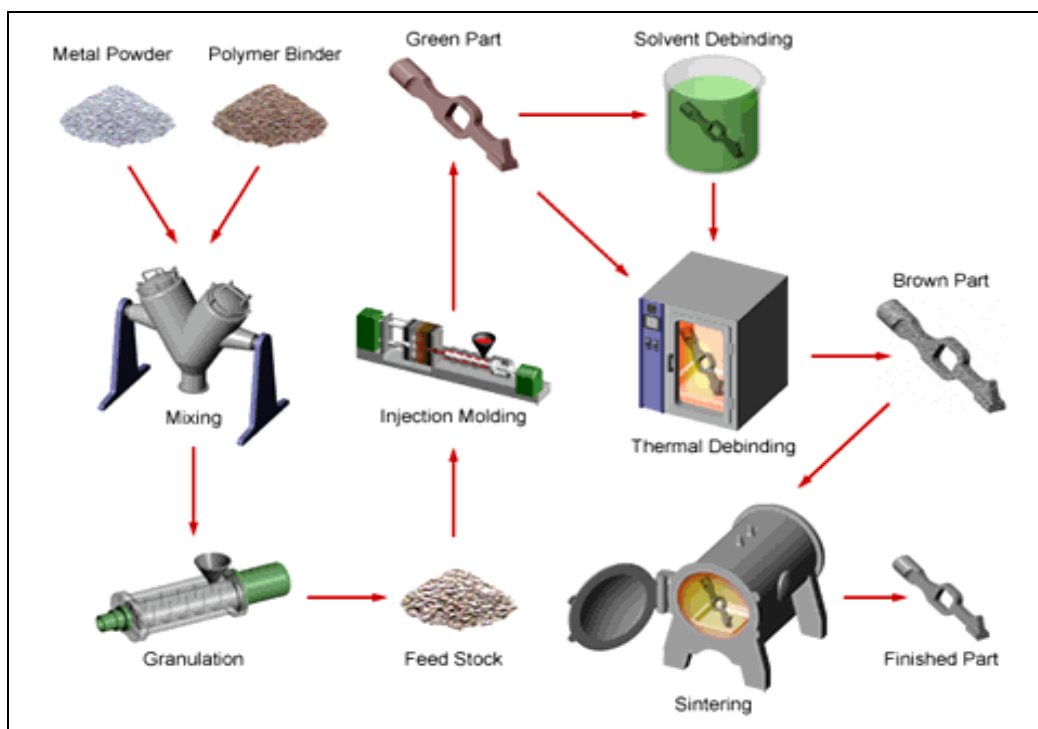
El proceso comienza con la selección de la materia prima adecuada constituida por polvos metálicos y un sistema ligante, normalmente formado por polímeros termoplásticos y algunos aditivos que mejoran el flujo. El polvo metálico, presente en una proporción de entre el 55% y el 75%, y el sistema ligante se mezclan bajo condiciones adecuadas hasta producir una mezcla homogénea que, posteriormente, será sometida a una operación de molienda o granulado alcanzando el denominado “feedstock”, el cual será empleado en la

etapa de moldeo por inyección. Para ello, la mezcla debe poseer unas características reológicas tales que permitan su flujo y moldeo.

Durante la etapa de inyección el feedstock se funde y es obligado a entrar a presión en la cavidad de un molde del que adquiere la forma obteniéndose la denominada "pieza en verde". Dicha pieza posee una forma muy parecida a la final, pero aún contiene el sistema ligante orgánico que debe ser eliminado ya sea mediante un tratamiento químico, térmico o una combinación de ambos. A la etapa de eliminación del ligante se la conoce como "debinding" y la pieza obtenida a su conclusión se denomina "pieza en marrón", caracterizada por poseer una alta porosidad y una baja resistencia debido a que las partículas permanecen unidas por interacciones débiles.

Finalmente se lleva a cabo la etapa de sinterización en la que se produce la unión entre las partículas de polvo de las piezas obteniéndose un material con densidades superiores al 96% de la densidad teórica y propiedades mecánicas deseadas. En algunas ocasiones, puede ser necesario utilizar algún tipo de operación final para mejorar la apariencia superficial del producto fabricado o la realización de tratamientos térmicos para calibrar sus propiedades mecánicas. El proceso presenta tal precisión que, por lo general, dichas operaciones serán innecesarias y la pieza estará lista para su utilización tras salir de la operación de sinterizado.

Con la intención de tener una visión global más completa de la tecnología, a continuación, se muestra en la figura 3.2 un esquema secuencial de las operaciones a seguir para la obtención de piezas metálicas mediante el proceso de moldeo por inyección de metales (MIM).



**Figura 3.2:** Proceso general del moldeo por inyección de metales (MIM)

### **3.1.3. COMPONENTES**

En este apartado se muestra un estudio de los dos componentes principales que se requieren para la obtención del feedstock correspondiente, son:

1. Polvos metálicos.
2. Sistema ligante.

#### **3.1.3.1. POLVOS METÁLICOS**

La selección de los polvos metálicos adecuados determina el éxito o el fracaso del proceso MIM. Para ello hay que tener en cuenta las características que presenta el polvo como son el tamaño de partícula, la distribución de tamaños de partícula, la densidad de empaquetamiento, la morfología de las partículas, etc. Estas características variarán según las diversas formas de elaboración del polvo<sup>1</sup>.

##### **3.1.3.1.1. MÉTODOS DE FABRICACIÓN**

Son varios los métodos que se pueden emplear en la fabricación de polvos metálicos, siendo los más destacados los cuatro siguientes:

1. Métodos de atomización de un material fluido.
2. Métodos químicos.
3. Métodos electrolíticos.
4. Métodos mecánicos.

Cumpliendo los condicionantes del material y posibilitando alcanzar la forma final deseada, los factores que permiten elegir uno u otro método de fabricación son la viabilidad del proceso, la morfología del polvo, su grado de pureza y, sobre todo, el aspecto económico, escogiendo el que requiera un menor coste. El coste y el método de fabricación están directamente relacionados siendo más costosos aquellos polvos de alta pureza y menos costosos aquellos que contienen ciertas impurezas permisibles. Seguidamente se detallan los cuatro criterios más comunes de elaboración de polvos metálicos<sup>6</sup>.

##### **1. Métodos de atomización de un material fluido**

La atomización implica la conversión de un metal fundido en una nube de pequeñas gotas que se solidifican formando polvos. Es el método más versátil y popular para producir polvos metálicos en la actualidad y aplicable a casi todos los metales, aleaciones o metales puros.

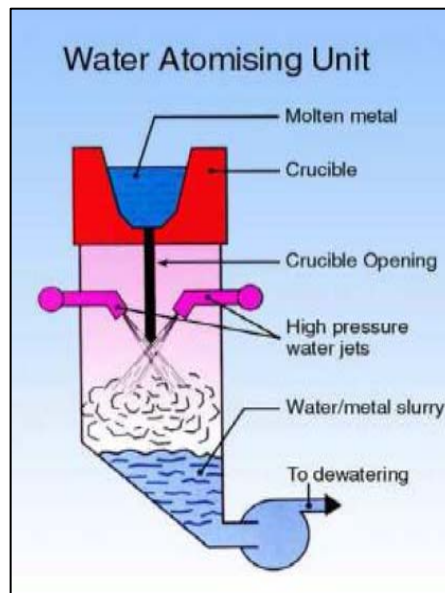
La atomización entre dos fluidos consiste, esencialmente, en la desintegración en partículas finas de un chorro de metal líquido sobre el cual incide otro fluido que constituye el medio de atomización. Permite además, ajustar el tamaño, la granulometría y la forma del polvo variando la velocidad de enfriamiento y la presión del fluido. Si el enfriamiento es lento y se evita el contacto entre gotas u otra superficie sólida, las partículas solidifican como esferas. Por el contrario las gotas formadas con gran impacto del líquido se distorsionan y, si son enfriadas rápidamente, en este caso las partículas tienen una forma irregular. Después de la atomización, se procede a la separación magnética de las impurezas, se tamiza y se le da un recocido.



Dentro de esta categoría se consideran dos tipos fundamentales de atomización que dependen del tipo de fluido empleado: atomización con agua y atomización con gas. La productividad de polvos atomizados por gases inertes es mucho menor que la de atomización con agua. Otro tipo de atomización, de menor relevancia que las dos anteriores, que merece la pena mencionar es la atomización por centrifugado<sup>6</sup>.

- Atomización por agua: Es el más común de los métodos de atomizado, particularmente apropiado para metales que funden después de 2900 °F (1600 °C). Se pulveriza incidiendo con chorros de agua a presión (5 litros de agua por kilogramo de metal), tal y como se puede ver posteriormente en la figura 3.3. A mayor presión y velocidad se obtiene un menor tamaño de la partícula.

El enfriamiento es más rápido por lo que el polvo obtenido mediante este proceso presenta una forma más irregular que esférica, además de una menor pureza. La desventaja de usar agua es la oxidación en la superficie de las partículas aunque, para reducirla, una reciente innovación usa aceite sintético en lugar de agua. En ocasiones este método va acompañado de un proceso de reducción en hidrógeno con molienda posterior<sup>6, 7</sup>.

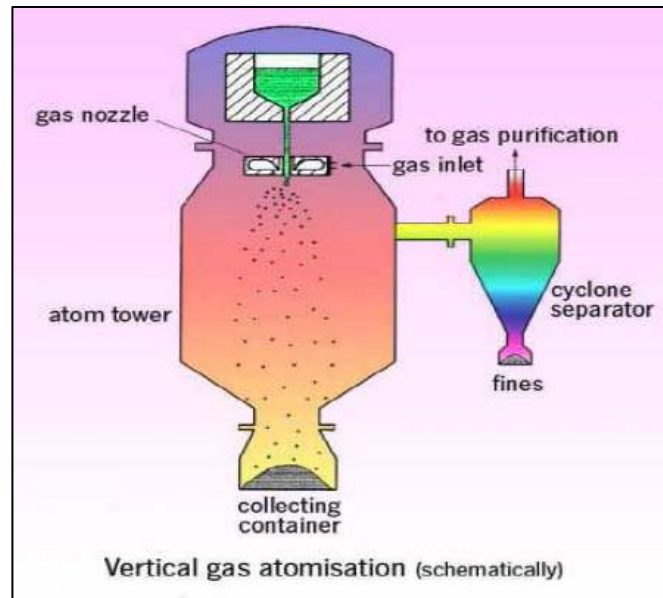


**Figura 3.3:** Diagrama de fabricación de polvos por atomización en agua.

- Atomización por gas: En la atomización con gas la desintegración es producida por fenómenos aerodinámicos del medio de atomización, generalmente nitrógeno, argón o aire, a velocidad subsónica o supersónica, de gas. Es uno de los procesos más empleados en la producción de superaleaciones, titanio y otros polvos metálicos muy reactivos y se obtienen partículas con formas redondeadas o esféricas y de elevada pureza.

Se utiliza un gas inerte para evitar la oxidación, a continuación el metal se funde en un horno de inducción y se vierte por una boquilla. La inyección del gas alrededor de la boquilla produce un cono de fundido que se rompe en gotas, siempre que el líquido esté suficientemente sobrecalentado. Es necesario un sistema de extracción de gases para evitar sobrepresión en la cámara, además de acoplar un ciclón separador con filtro para reciclar el gas y eliminar los polvos demasiado finos.

Los equipos usados para este método se corresponden con el mostrado en la figura 3.4 y comúnmente usan aire y nitrógeno para desintegrar la corriente de metal líquido aunque para minimizar la contaminación de aleaciones fundidas reactivas se prefiere usar argón. Alternativamente, el gas helio proporciona un ambiente inerte y también incrementa la velocidad de enfriamiento de las gotas atomizadas. También pueden ser seleccionadas mezclas de gases para alcanzar características deseadas de los polvos a menor costo<sup>8</sup>.

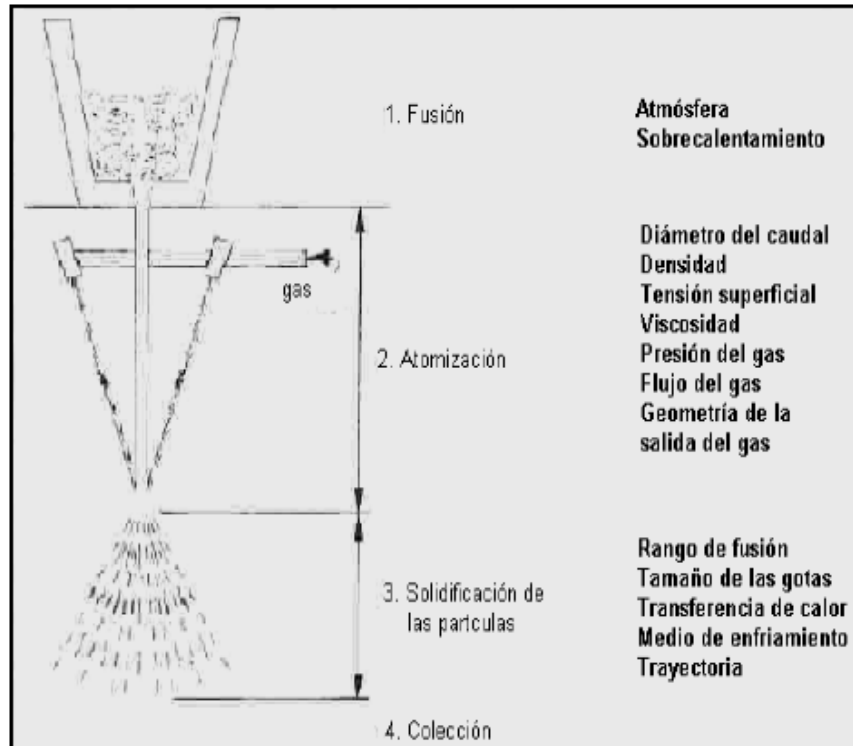


**Figura 3.4:** Diagrama de fabricación de polvos mediante atomización por gas.

Para minimizar la contaminación de los polvos, todas las superficies internas de la unidad de atomización son fabricadas con acero inoxidable pulido. La base del tanque puede ser llenada con agua o nitrógeno líquido para enfriar las gotas atomizadas de metales preciosos y aceros de herramienta, respectivamente. También puede ser enfriado externamente. Un subsiguiente secado del polvo es necesario si se utiliza agua como cama de enfriamiento.

En una configuración normal para este proceso, la corriente de gas es radialmente simétrica con respecto al caudal vertical de metal fundido que se presenta en la base del contenedor. Entonces las gotas atomizadas solidifican en condiciones de caída libre dentro de la cámara. Para asegurar que todas las gotas estén solidificadas y enfriadas lo suficiente y evitar así la formación de aglomerados por sinterización, la altura de la cámara debe tener como mínimo 10 m o un medio adecuado de extracción de calor, por ello se requiere equipo de grúas y transporte de materiales que faciliten las operaciones. Asea Brown Boveri en Suecia ha desarrollado una técnica horizontal de atomización con gas para la producción de polvos de acero, en este caso se tiene un ahorro en el diseño de la cámara pero su mantenimiento es muy especial<sup>6, 7</sup>.

La atomización con gas involucra muchas variables de proceso, tal como se presenta en la figura 3.5, por lo que su diseño y control resultan complejos. El gas utilizado en la atomización se recicla o se expulsa a la atmósfera. Normalmente, el gas usado para purgar la atmósfera en el tanque es el mismo que el utilizado para el proceso<sup>7</sup>.



**Figura 3.5:** Variables que intervienen en el proceso de atomización por gas.

- **Atomización por centrifugado:** A nivel de producción, este método es mucho menos relevante que la atomización por agua o por gas, de todas formas resulta apropiado mencionarlo brevemente que varios métodos se basan en el atomizado centrífugo. Una versión es el método de disco rotatorio, donde se vacía una corriente de metal líquido en un disco que gira rápidamente y que rocía el metal en todas direcciones pulverizándolo.

Se trata de un proceso de electrodo rotativo. El extremo del electrodo se funde mediante arco con un plasma. El ánodo del material a pulverizar gira a 50.000 rpm (en gas inerte o vacío) mediante un motor que permite la introducción continua del electrodo, el líquido forma una capa en torno al eje de giro y se disgregan. Las partículas se redondean para minimizar la energía superficial.

Las ventajas de utilizar este proceso son la alta densidad, limpieza del proceso, obtención de partículas uniformes y pureza. Los inconvenientes son el bajo volumen de producción, el gran tamaño obtenido y el elevado coste<sup>6</sup>.

## 2. Métodos químicos

Los métodos químicos parten de diferentes compuestos (óxidos, sulfuros, sulfatos, etc.) y de un agente reductor. Los polvos que se obtienen mediante estos procesos son redondeados o formando cadenas y de elevada pureza.

Dentro de la variedad existente entre éstos métodos de producción de polvos cabe destacar especialmente a tres de ellos: la reducción de óxidos, la descomposición térmica de carbonilos y las técnicas de precipitación desde líquidos o gases<sup>6</sup>.

- Proceso de reducción de óxidos: La reducción química comprende una serie de reacciones químicas que reducen los compuestos metálicos a polvos metálicos elementales.

Un proceso común consiste en la liberación de los metales calentándose sus óxidos mediante el uso de atmósferas reductoras como hidrógeno o monóxido de carbono. El agente reductor se produce para combinarlo con el oxígeno del compuesto y liberar el elemento metálico. El tamaño de la partícula se controla con los parámetros que afectan a la cinética de la reacción química involucrada. Cuando la reacción progresa el gas debe penetrar en el interior de la partícula.

La velocidad de calentamiento y la temperatura son los parámetros más importantes en la fabricación de polvos por reducción de óxidos. Por este método se producen polvos de hierro principalmente, aunque también de tungsteno y de cobre. En el caso del hierro, después de la reducción, se realiza la separación magnética y una trituración mecánica. Por último, se le da un recocido en atmósfera de hidrógeno para evitar el endurecimiento producido.

Destacar que se trata de uno de los procesos más baratos pero la calidad final del polvo depende de la pureza de los óxidos.

- Descomposición térmica de carbonilos: Consiste en la fabricación de polvos mediante la combinación de vaporización y condensación. Fundamentalmente, se utiliza para el níquel y para que la reacción tenga lugar es necesario aplicar simultáneamente presión y temperatura además de la acción del monóxido de carbono. Como resultado se obtienen carbonilos fundidos a 1000-1500°C. El material se enfría a 430°C y se purifica mediante destilación fraccionada. Al volver a calentarlo, en presencia de un catalizador, se produce la vaporización y formación de partículas de polvo metálico esféricas de alta pureza y muy finas.
- Técnicas de descomposición desde líquidos o desde gas: Otros procesos químicos incluyen la precipitación de elementos metálicos de sus sales disueltas en agua. Los polvos de cobre, níquel y cobalto se pueden producir por este método.

### 3. Métodos electrolíticos

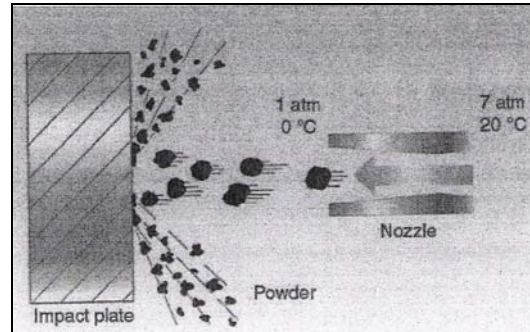
En la electrólisis se usan soluciones acuosas o sales fundidas. Se prepara una celda electrolítica en la cual la fuente del metal a pulverizar es el ánodo. Este se disuelve lentamente por la acción del voltaje aplicado, se mueve a través del electrolito y se deposita en el cátodo. El depósito se retira, se lava, se seca y reduce simultáneamente en un horno para liberar el oxígeno obteniéndose un polvo metálico de lo más puro que se puede fabricar. Esta técnica se usa para obtener polvos de berilio, cobre, hierro, plata, tantalio y titanio<sup>6</sup>.

### 4. Métodos mecánicos

Principalmente, los métodos mecánicos, los podemos dividir en dos procesos: por impacto (choque inelástico del material para provocar su fractura) y molienda de alta energía (aleación mecánica)<sup>6</sup>.

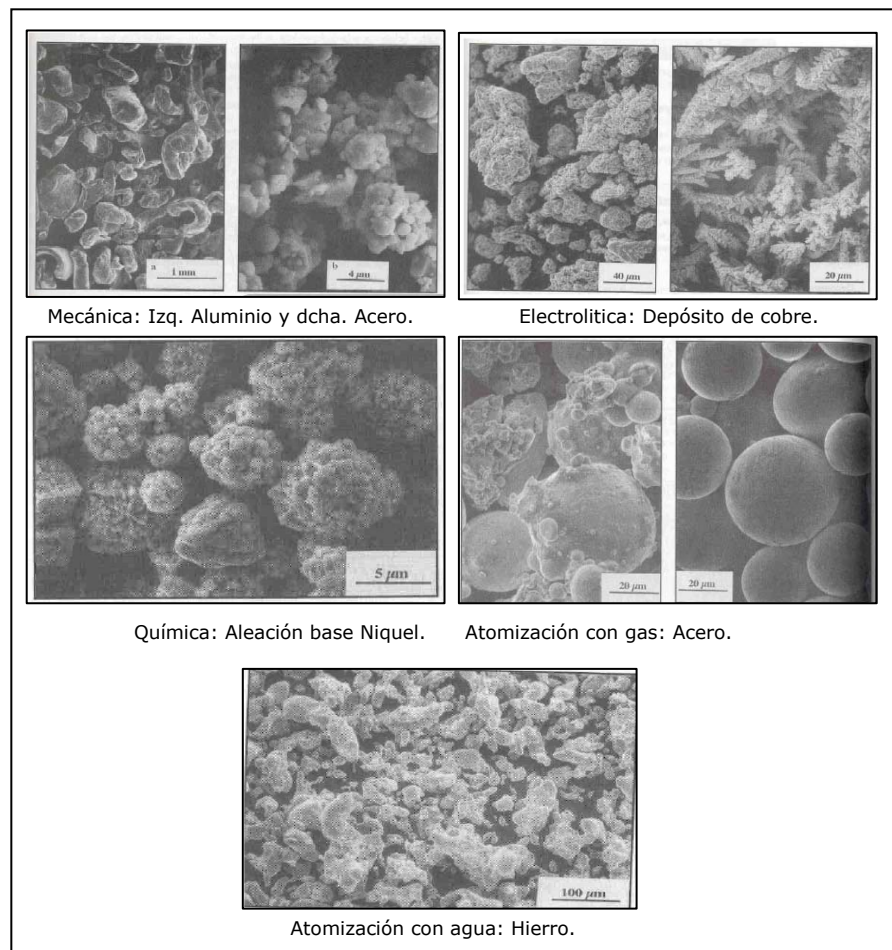
- Por impacto: Consiste en proyectar desde una tobera multitud de fragmentos del material a pulverizar de modo que estos chocan contra una matriz de elevada dureza descomponiéndose en polvo tras el violento choque (ver figura 3.6).

- **Aleación mecánica:** Con esta técnica se mezclan polvos de dos o más metales puros en un molino de bolas que es una máquina con un cilindro giratorio hueco lleno, en parte, con bolas de acero o de fundición blanca. Por el impacto de las bolas duras los polvos se rompen y se unen entre sí por difusión formando polvos de aleación.



**Figura 3.6:** Método mecánico de fabricación de polvos por impacto.

En la figura 3.7 se muestran algunas micrografías por barrido electrónico de polvos metálicos producidos según los métodos descritos: químico, electrolítico, mecánico y atomización.



**Figura 3.7:** Ejemplos de polvos metálicos fabricados por diferentes métodos.

Respecto a la producción de polvos utilizados comúnmente en MIM, las dos tecnologías más utilizadas son la atomización en gas y en agua, que producen partículas esféricas e irregulares respectivamente<sup>9</sup>.

Los principales métodos comerciales de producción de polvos, junto con sus ventajas e inconvenientes se muestran en la siguiente tabla<sup>7</sup>.

Método	Material de partida	Polvos Producidos	Ventajas	Inconvenientes	Coste Relativo
<b>Atomizado</b>	Metal o aleación fundidos.	Acero inoxidable, acero de baja aleación, latón, bronce, Al, Sn, Pb, Fe.	Es el mejor método para polvos aleados. Aplicable para metales y aleaciones con p. f. < 3000 °C	Amplia gama de tamaños.	Bajo a medio.
<b>Reducción gaseosa de sólidos</b>	Óxidos de metales como CuO <sub>2</sub> , NiO, Fe <sub>3</sub> O.	Fe, Cu, Ni, Co, W, Mo.	Facilidad de control de tamaño de partícula. Buena compresibilidad de polvos.	Requiere el empleo de óxidos de elevada pureza, sólo útil para óxidos reductibles.	Bajo.
<b>Reducción gaseosa de disoluciones</b>	Disoluciones salinas de metales.	Ni, Co, Cu.	Partículas finas, pueden emplearse minerales.	Aplicable a pocos metales.	Medio.
<b>Reducción con carbón</b>	Mineral o cascarilla de laminación.	Fe.	Bajo coste, control del tamaño de partícula.	Requiere materias primas de gran pureza.	Bajo.
<b>Electrólisis</b>	Ánodos solubles, generalmente de Fe o Cu.	Fe, Cu, Ni, Ag.	Alta pureza del producto, fácil control.	Limitado a pocos metales, costoso.	Medio.
<b>Descomposición de carbonilos</b>	Chatarras seleccionadas, matas, esponja.	Fe, Ni, Co.	Polvos finos.	Limitado a pocos polvos, elevado coste.	Alto.
<b>Molienda</b>	Materiales frágiles como el Be, Ni con elevado S, Fe con alto C, Sb, Bi, Fe.	Fe, Be, Mn, Ni, Sb, Bi.	Tamaño controlado de polvos.	Limitado a materiales frágiles o fragilizados. Calidades de polvos para usos limitados. Proceso lento.	Medio.

**Tabla 3.1:** Principales métodos comerciales de producción de polvos.

### 3.1.3.1.2. CARACTERIZACIÓN

#### 1. Morfología y tamaño de las partículas

El comportamiento de los polvos metálicos durante las diversas fases que comprende el procesado MIM depende de la forma, tamaño, distribución de partícula y estructura de los polvos<sup>10</sup>.

Respecto a la morfología y tamaño adecuados de los polvos metálicos han de tenerse en cuenta ciertas consideraciones. En primer lugar, se ha de intentar que el porcentaje de metal en la mezcla sea lo más alto posible, pues posibilitará un mayor control de la contracción experimentada por la misma a lo largo del proceso, ya que la proporción de ligante a eliminar es menor, esto implica una mayor precisión dimensional. Además, al tener que eliminar una menor proporción de ligante, el campo tensional interno al que se ve sometida la pieza disminuirá y con él también la posibilidad de rotura o resquebrajamiento de la misma. Por este motivo, se necesitan polvos con un alto factor de empaquetamiento.

Por otra parte, cuanto menor sea la dimensión de los polvos más fáciles serán de sinterizar pero más caro resultará el proceso. El tamaño pequeño de las partículas de polvo implica una mayor superficie de contacto y una menor porosidad en la pieza promoviendo el proceso de sinterización y disminuyendo la contracción de la pieza en marrón. Otro aspecto positivo del menor tamaño de los polvos es que reduce el tiempo de sinterización<sup>1, 10</sup>.

- **Forma**

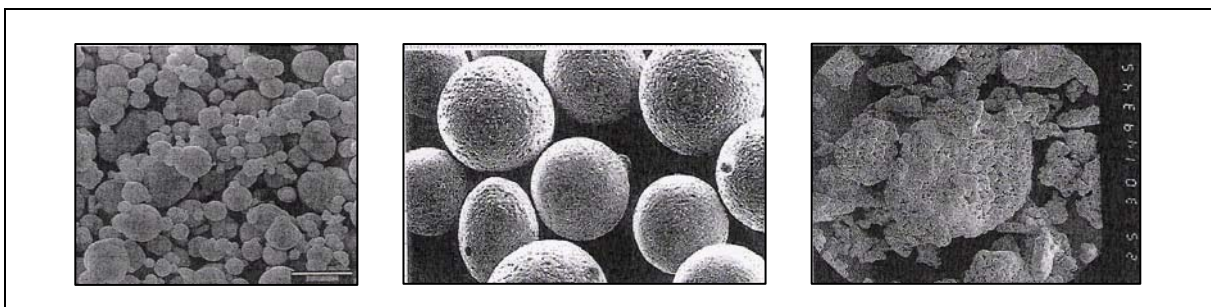
La forma varía con el tamaño de la partícula. Dicha geometría depende del método empleado para obtener el polvo. Puede determinarse directamente por observación microscópica óptica o bien electrónica, especialmente por microscopia de barrido electrónico (SEM). Dado que la forma de las partículas incide en las características secundarias del polvo (velocidad de derrame, compresibilidad, consolidabilidad, etc.), su conocimiento cualitativo es interesante desde el punto de vista práctico.

Normalmente en MIM se utilizan polvos con morfología equiaxial o esférica teniendo en cuenta que a mayor diferencia de la morfología respecto de la esfericidad mayor va a ser la viscosidad de la mezcla<sup>11</sup>.

Las diferentes formas existentes de las partículas de polvo se pueden resumir en las siguientes<sup>6</sup>:

- Esféricas, propias de partículas de hierro excarbonilo y de zinc condensado.
- Forma de gota, característica de los polvos atomizados en gas.
- Aciculares, como las que presentan los polvos triturados.
- Irregulares de superficie suave, aparecen en los polvos atomizados en agua.
- Irregulares y microporosas, visibles en polvos reducidos.
- Dendríticas, muy comunes en polvos obtenidos electrolíticamente.
- Fragmentadas, presentes en los polvos fabricados por métodos mecánicos.

Algunas formas de partículas nombradas en el apartado anterior se pueden observar en la figura 3.8.



**Figura 3.8:** Formas más representativas de polvos metálicos. De izquierda a derecha: Forma de gota: polvos atomizados en gas; Forma esférica: carbonilo; Formas irregulares y porosas: polvos reducidos.

- **Composición**

La composición del polvo se obtiene mediante un análisis químico que permite conocer la naturaleza del material y su pureza. Los métodos de análisis empleados en pulvimetalurgia son muy variados, comprendiendo la gravimetría, la volumetría y numerosos métodos de análisis instrumental. Por otra parte, la práctica pulvimetalúrgica requiere conocer, como característica de gran interés, la distribución de las impurezas. El óxido interior de la partícula pasa al componente sinterizado sin interferir apenas mientras que el óxido superficial, o bien es eliminado en la atmósfera reductora del horno, o bien dificulta la unión de las partículas. Conviene, por tanto, conocer la cantidad de óxido superficial que se expresa como la pérdida de hidrógeno que se produce en el horno de atmósfera de hidrógeno, calculada pesando el polvo antes y después de la calcinación<sup>2, 7</sup>.

- **Tamaño y distribución**

Ambos están vinculados a la superficie específica de las partículas. Para la compactación y la sinterización es conveniente la mayor superficie específica posible, que se alcanza con tamaños pequeños y formas irregulares.

El tamaño de la partícula queda definido por sus dimensiones. En el caso de partículas esféricas, el tamaño se expresa mediante su diámetro. Cuando se trata de partículas no esféricas, se aplica el concepto de diámetro medio cuya definición depende del método escogido para su determinación. Por ejemplo, si se emplea el tamizado, se expresa el diámetro medio en términos de la malla; si se utiliza el recuento microscópico, se recurre a la media de varias dimensiones; etc.

Es raro encontrar polvos que tengan un tamaño de partícula uniforme por ello se hace necesario introducir la distribución, que define la desviación de tamaños del conjunto y repercute en las características secundarias del polvo. La determinación de la distribución y del tamaño suele hacerse simultáneamente<sup>2, 6</sup>.

Entre los métodos aplicados a la determinación del tamaño de las partículas cabe destacar el más utilizado en la actualidad, el método de difracción láser, ya sea en medio húmedo o seco. Otros medios utilizados según el medio son los siguientes:

- a) Medio húmedo: sedimentación, centrifugación, microscopia y modulación del flujo eléctrico (contador Coulter).
- b) Medio seco: tamizado, elutriación, microscopia y permeabilidad (Fisher).

En la tecnología MIM se utilizan habitualmente polvos con un tamaño menor a 20  $\mu\text{m}$ . El motivo es que este tamaño permite rellenar el molde correctamente obteniéndose un número menor de defectos durante el moldeo y una mejor retención de la forma del molde. El uso de este polvo tan fino permite obtener mayores densificaciones y, por tanto, mejores propiedades en el producto final<sup>12</sup>.

- **Porosidad**

La porosidad indica el empaquetamiento de la partícula de polvo. Se puede distinguir entre dos tipos de porosidad, según el poro se encuentre en la superficie o en el interior de las partículas pulverulentas, y se denominan porosidad externa y porosidad interna respectivamente. Los polvos de hierro obtenidos por reducción de sus óxidos presentan microporosidad interna. En cambio, los polvos de acero atomizados,



previa reducción de los óxidos formados, presentan cierta porosidad superficial siendo sus núcleos compactos. Los polvos de procedencia electrolítica presentan características semejantes a estos últimos.

A su vez, en la porosidad interna pueden distinguirse dos tipos de poros: el tipo esponja, en el cual los poros se presentan como un conjunto de huecos aislados, y el tipo erizo, en el cual los poros están interconectados. La porosidad interna se detecta mediante observación al microscopio o por medida de densidad.

La porosidad de tipo erizo, así como la porosidad superficial, producen elevados valores de superficie específica, fáciles de detectar<sup>2</sup>.

- **Microestructura**

La microestructura es el aspecto que presentan a la observación microscópica los polvos desbastados y pulidos. El tamaño, la forma y la disposición de los distintos granos que constituyen una partícula de polvo dependen del método de obtención del polvo, de su pureza y del tratamiento térmico al que ha estado sometido el metal.

La determinación puede realizarse también empleando la difracción de rayos X o a partir de los valores de microdureza obtenidos al aplicar una punta piramidal de diamante, de masa conocida, a la superficie de la muestra correspondiente al campo visual del microscopio con el cual se efectúa la observación óptica<sup>2</sup>.

## **2. Propiedades físicas de los polvos metálicos**

Son muchas las propiedades físicas de un polvo metálico que pueden ser objeto de estudio pero, a continuación, se detallan como más significativas la densidad aparente, la densidad de polvo vibrado, el comportamiento térmico, la resistencia en verde y la sinterabilidad<sup>6</sup>.

- **Densidad aparente**

Se define como la relación entre el peso en gramos y el volumen en centímetros cúbicos del polvo vertido (incluyendo los huecos o poros que pueda contener, aparentes o no a simple vista). Esta debe ser siempre constante para que la pieza tenga en todas sus partes la misma cantidad de polvo. Es una de las características más útiles e importantes de un polvo.

La medida de la densidad aparente se efectúa pesando un recipiente, de volumen conocido, llenado al ras con el polvo a utilizar. Dicha medida depende de la forma de las partículas, de su tamaño y distribución, así como de su porosidad.

El interés en conocer el valor de la densidad aparente reside en el hecho de que las matrices y moldes normalmente se llenan con un volumen fijo de polvos, por lo que la densidad indica la profundidad con la cual deben diseñarse.

- **Densidad de polvo vibrado**

Se define como la misma relación anterior pero tras haber sometido a la masa pulverizada a vibraciones, de intensidad y duración normalizadas sin aplicar presión, en un recipiente de dimensiones fijas. Esta densidad de polvo vibrado es de elevada importancia en MIM ya que permite conocer si el polvo posee una alta

capacidad de empaquetamiento lo que implicaría que la carga máxima de polvo fuese mayor. Este hecho resultaría beneficioso para el proceso al disminuir el porcentaje de ligante a eliminar y aportar a la pieza una mayor resistencia y estabilidad durante el mismo.

- **Comportamiento térmico**

Su importancia en la fase de sinterizado es máxima y depende directamente del polvo utilizado. Los principales factores a tener en cuenta en el estudio del comportamiento térmico de polvos metálicos son: la evolución de la densidad con la temperatura, las transformaciones de fase y la interacción con la atmósfera.

Los análisis más utilizados para determinar la respuesta térmica de los polvos son el análisis térmico diferencial (TDA) y el análisis termogravimétrico (TGA). El primero nos muestra las reacciones endotérmicas o exotérmicas que sufre un polvo al ser calentado o enfriado (lo que nos permite detectar posibles formaciones de fase líquida durante la sinterización) y el segundo nos muestra los cambios de peso que sufre una muestra al ser calentada, por pequeños que estos sean (lo cual nos indica cambios de fases, deshidrataciones, etc.).

- **Resistencia en verde**

La densidad en verde y la resistencia en verde de una pieza dependen en gran medida de la interacción entre el sistema ligante y las partículas de polvo, por tanto, que la etapa de mezclado entre ambos se efectúe de forma adecuada para así conseguir un feedstock lo más homogéneo posible, toma una destacada importancia a la hora de fabricar piezas en verde que presenten una buena resistencia.

Por otra parte, tanto el exceso de ligante como el exceso de polvo metálico presente en la mezcla, puede disminuir la resistencia en verde de las piezas lo que implica que la cantidad de ligante a utilizar sea la necesaria para mantener las partículas de polvo unidas dotando a la pieza de la resistencia adecuada para su posterior manipulación.

- **Sinterabilidad**

Es la capacidad de un polvo para ser sinterizado en determinadas condiciones de atmósfera y temperatura, es decir, es la respuesta térmica de los polvos. La propiedad ha determinar que mejor representa cuantitativamente la sinterabilidad es el parámetro de densificación definido como:

$$\text{Parámetro de densificación} = \frac{d_s - d_o}{d_t - d_o} \cdot 100 \quad (\text{ec. 3.1})$$

Siendo,  $d_s$ : densidad de sinterización.

$d_o$ : densidad en verde.

$d_t$ : densidad teórica del material.

Como recopilación de las diferentes propiedades citadas hasta el momento de las partículas de polvo, se resumen cuales son las características ideales que sería conveniente que presente un polvo en la tecnología MIM intentando tener en cuenta los requerimientos de todas las etapas del proceso<sup>13</sup>:

- La distribución en tamaño de partícula ha de ser ancha para que el factor de empaquetamiento sea mayor, y para que sea económicamente rentable.
- La densidad de polvo vibrado debe estar por encima del 50% de la teórica.
- La forma predominante de las partículas ha de ser esférica o equiaxial.
- Se debe conseguir que el rozamiento entre las partículas sea suficientemente elevado para impedir que la pieza se derrumbe tras extraer el ligante.
- Se eliminarán los riesgos de explosividad y toxicidad.
- Para favorecer la sinterización, el valor del tamaño de las partículas debe estar comprendido entre 0,5 y 20  $\mu\text{m}$ .
- Para conseguir una correcta interacción con el ligante se ha de trabajar con partículas con una gran limpieza superficial.
- Las partículas no deben juntarse entre sí para formar granos mayores, es decir, se ha de evitar la aglomeración.
- No debe existir porosidad interna en las partículas, es decir, las partículas deben ser densas.

Se muestran en la tabla 3.2 algunas ventajas e inconvenientes de las principales características de los polvos metálicos sobre el desarrollo del proceso MIM<sup>13</sup>.

CARACTERÍSTICA	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Tamaño pequeño de partícula.	Sinterización más rápida. Menores defectos durante el moldeo. Mayor retención de forma.	Eliminación del ligante más lenta. Mayor coste. Mayor contaminación. Mayor contracción durante la sinterización. Alta viscosidad de la mezcla polvo-ligante. Mayor aglomeración.
Morfología Esférica.	Altas densidades de empaquetamiento. Baja viscosidad de la mezcla polvo-ligante.	Poca retención de forma durante la eliminación. Baja resistencia del compacto.
Distribución ancha de tamaños de partícula.	Alta densidad de empaquetamiento. Menor contracción durante la sinterización.	Eliminación de ligante más lenta. Mayor tendencia a segregación de tamaños. Microestructura heterogénea.

**Tabla 3.2:** Ventajas e inconvenientes del polvo según sus características.

### **3.1.3.2. SISTEMA LIGANTE**

El sistema ligante suele conocerse como “binder” y, al igual que los polvos metálicos, es un elemento fundamental que influirá en el desarrollo del proceso. Es el componente encargado de dar la fluidez necesaria a la mezcla polvo-ligante, además permitirá que pueda ser introducido en el molde de inyección y mantendrá unidas las partículas de polvo en la fase previa a la sinterización. Influye en el empaquetamiento de las partículas, aglomeración, reología de la mezcla, moldeo, eliminación y precisión dimensional de la pieza final por lo que posee una elevada importancia en el desarrollo del proceso.

#### **3.1.3.2.1. PROPIEDADES**

El sistema ligante a utilizar en la tecnología MIM debe tener unas características como son: una buena interacción con el polvo para facilitar el mezclado de ambos; una adecuada viscosidad que permita la inyección en la etapa de moldeo y; por último, una fácil eliminación<sup>14</sup>.

##### **1. Interacción con el polvo**

Debe existir una buena interacción para evitar la separación polvo-ligante la cual da lugar a una aglomeración y una densidad en verde heterogénea. Para ello, a parte de presentar un ángulo de contacto bajo para lograr una buena mojabilidad de la superficie y una buena adherencia al polvo, el sistema ligante no tiene que reaccionar químicamente con el polvo. Por esta razón, es muy común incorporar algún componente dentro de la formulación del ligante como son los agentes surfactantes que actúan sobre la superficie del polvo modificando su mojabilidad y disminuyendo la viscosidad de la mezcla.

Además, los componentes del sistema ligante deben ser estables térmicamente durante las etapas de mezclado y moldeo en las que se trabaja a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del componente que presenta un punto de fusión más elevado sin que se produzca la degradación térmica de ninguno de ellos<sup>15</sup>.

##### **2. Viscosidad**

El ligante tiene por obligación aportar al feedstock una viscosidad adecuada para permitir el flujo y empaquetamiento de las partículas dentro de la cavidad. Durante la etapa de inyección se puede producir un llenado incompleto de la cavidad del molde si la viscosidad del feedstock es muy alta. Por otro lado, si la viscosidad es muy baja se producen segregaciones de polvo ocasionando un llenado no uniforme. Lo conveniente es que los valores de la viscosidad estén comprendidos entre 10 y 100 Pa·s a la temperatura de moldeo, permitiendo añadir la mayor cantidad posible de polvo a la mezcla teniendo en cuenta que, la incorporación de éste provoca un aumento considerable de viscosidad<sup>16</sup>.

##### **3. Eliminación**

Al término de la etapa de inyección, después de sacar la pieza del molde, el ligante debe ser eliminado para no interferir durante la etapa de sinterización. Normalmente, los sistemas ligantes utilizados suelen ser sistemas formados por varios componentes que permiten una eliminación progresiva y, en muchos casos, selectiva de sus constituyentes. Esto permite evitar en gran medida la formación de defectos causados por una fusión masiva del ligante en un estrecho intervalo de temperaturas sin que el polvo tenga suficiente tiempo para acomodarse. Otro factor de importancia es la temperatura de descomposición de los componentes del ligante. Debe ser superior a las temperaturas de mezclado y moldeo (e inferior a la de

sinterización) para evitar la aparición de defectos por la formación de compuestos de degradación gaseosos durante la inyección. Además, es preferible que los productos de descomposición o degradación que se producen durante la etapa de eliminación no sean tóxicos, corrosivos o presenten peligrosidad de algún tipo<sup>15</sup>.

A modo de resumen, en la tabla 3.3 mostrada a continuación, se pueden ver algunas de las características que debe reunir un sistema ligante para ser empleado en MIM<sup>1</sup>.

LIGANTE	CARACTERÍSTICA
<b>Características de Flujo</b>	<p>Viscosidad del ligante puro entre 10-100 Pa.s</p> <p>Debe adquirir resistencia y rigidez después del enfriamiento.</p>
<b>Interacción con el polvo</b>	<p>Buena adhesión y mojabilidad del polvo.</p> <p>Químicamente apropiado para el polvo.</p>
<b>Etapas de moldeo</b>	<p>Bajo coeficiente de rozamiento.</p> <p>Bajo coeficiente de expansión térmica.</p> <p>Alta resistencia y rigidez.</p> <p>Resistencia a la degradación térmica a la temperatura de moldeo.</p> <p>Reciclable.</p> <p>Longitud de cadena corta para minimizar efectos de orientación.</p> <p>Barato y disponible.</p> <p>Vida útil larga.</p> <p>No perjudicial para el ambiente.</p>
<b>Etapas de eliminación</b>	<p>Minimizar los tiempos de debinding.</p> <p>La pieza debe mantener suficiente consistencia tras eliminar una gran cantidad del ligante en el proceso de debinding, para soportar así las primeras fases de la sinterización.</p> <p>Bajo contenido residual de cenizas e impurezas.</p> <p>Descomposición no corrosiva ni tóxica.</p> <p>La descomposición debe ocurrir por encima de las temperaturas de moldeo y mezclado.</p> <p>Soluble en disolventes comunes no tóxicos.</p>

**Tabla 3.3:** Propiedades necesarias de un sistema ligante en la tecnología MIM.

### 3.1.3.2.2. CONSTITUYENTES

Los ligantes suelen estar formados por dos o más componentes, los principales son polímeros comerciales y ceras pero, tal y como se ha indicado con anterioridad, se le suelen añadir otros aditivos y sustancias que mejoran sus propiedades, reducen el precio, mejoran la moldeabilidad o le confieren color cuando sea necesario. Esto permite que se puedan configurar infinidad de ligantes con características diferentes. La composición exacta, así como los procesos de obtención del mismo están patentados por los propietarios. En un principio, la gran mayoría de las compañías producían sus propios sistemas ligantes patentándolos sobre la base de prueba y error. Pero cada vez son más las compañías que deciden comprar una licencia y utilizar así ligantes y métodos de “debinding” (métodos de eliminación del ligante) ya patentados, concentrándose exclusivamente en los procesos de inyección y sinterización.

De acuerdo al elemento mayoritario, los sistemas ligantes se pueden agrupar principalmente en: polímeros termoplásticos, polímeros termoestables y ceras<sup>15</sup>.

#### 1. Polímeros termoplásticos

Los sistemas ligantes basados en polímeros termoplásticos son los más utilizados y extendidos industrialmente. Pueden fundirse en repetidas ocasiones. De este modo, las piezas en verde defectuosas y el material de alimentación del molde durante la inyección pueden volver a ser transformados en feedstock que es reutilizado para fabricar nuevas piezas. Esta capacidad de reciclaje permite reducir al máximo las pérdidas de material durante el proceso y constituye un gran ahorro de materias primas. Entre los más comunes se encuentran el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietilenglicol (PEG), acetato de polivinilo (PVA), polietilenglicol (PEG), polimetilmetacrilato, poliestireno y los poliacetales<sup>17</sup>.

#### 2. Polímeros termoestables

El caso de que el componente mayoritario del sistema ligante sean polímeros termoestables es mucho menos frecuente que el anterior. Esto es debido al inconveniente que presentan, una vez que adquieren rigidez pierden la capacidad de ser moldeados de nuevo. La aparición de enlaces cruzados entre las moléculas de los polímeros por efecto del curado provoca que el proceso sea irreversible, con lo que se pierde la oportunidad de reutilizar el material para moldearlo de nuevo.

Mediante el grado de entrecruzamiento puede ser controlada su dureza y rigidez. Además, las reacciones termoestables son generalmente lentas por lo que se incrementa el tiempo necesario para moldear una pieza y la adición de agentes de curado a las mezclas provoca a menudo la aparición de problemas durante el proceso de mezcla. Las dos ventajas principales que presenta el uso de este tipo de polímeros son la obtención de piezas en verde con una resistencia y rigidez mucho más elevadas en primer lugar y, en segundo lugar, que se descomponen con la temperatura sin fundir antes lo que es beneficioso en la etapa de eliminación del ligante. Algunos ejemplos de polímeros termoestables utilizados como ligante en MIM son el etil vinil acetato (EVA), los poliésteres, poliuretanos, resinas fenólicas y epoxídicas<sup>18</sup>.

#### 3. Ceras

El empleo de sistemas ligantes basados en ceras es limitado ya que estos sistemas exhiben frecuentemente separación polvo-ligante y aglomeración por lo que hay un alto riesgo de distorsión durante la eliminación. Carecen de plasticidad lo que afecta la fluidez de la mezcla durante el moldeo y su estrecho intervalo de fusión impide un adecuado control de los ciclos de enfriamiento lo que puede causar una excesiva

concentración de tensiones en la pieza moldeada. Son utilizados en el proceso MIM pero como componentes minoritarios del sistema ligante constituido por polímeros termoplásticos<sup>19</sup>.

La tabla 3.4 muestra los sistemas orgánicos más comúnmente utilizados en MIM<sup>54</sup>.

Tipo de ligante	Componente mayoritario	Componente minoritario
Base polimérica	Poliestireno Polietileno Polioximetileno	Ácido esteárico Ceras Aditivos (fabricante)
Base resinas termoestables	Resinas epoxi	Ceras Ácido esteárico Ácido esteárico Estearato de butilo
Base cera	Ceras de parafina Ceras microcristalinas Ceras naturales Aceites	Polietileno Poliestireno

**Tabla 3.4:** Sistemas ligantes más empleados en MIM.

### 3.1.4. ETAPAS DEL PROCESO

El proceso completo de MIM se puede dividir en cuatro etapas fundamentales:

1. Preparación de la mezcla (obtención del feedstock).
2. Inyección del feedstock.
3. Eliminación del ligante ("debinding").
4. Sinterización.

#### 3.1.4.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA

Previamente al inicio de la preparación de la mezcla se realiza un proceso de homogeneización de los polvos de la misma composición, con el fin de conseguir una distribución uniforme del tamaño de partícula. Concluida esta operación y, con el ligante polimérico ya obtenido anteriormente, éste se mezcla con los polvos metálicos a una temperatura elevada. A continuación, se deja enfriar la mezcla resultante y una vez enfriada se procederá a la molienda de la misma alcanzando la mezcla final, conocida como "feedstock", el cual ya puede ser utilizado en la siguiente etapa del MIM, la inyección.

A la hora de preparar la mezcla se debe evitar la formación de segregaciones (sobre todo si se mezclan polvos de diferente densidad y tamaño de partícula), de aglomerados y el endurecimiento debido al choque de las partículas.

Las proporciones entre cantidades de ligante y polvo metálico han de ser optimizadas cuidadosamente, ya que, la mezcla o feedstock va a influir directamente en la contracción de la pieza y con ello en la precisión

dimensional de la pieza final. De esta manera, la densidad del producto en verde y la reducción de volumen que experimenta durante la sinterización, se controlan con un adecuado estudio de las cantidades a mezclar.

Otro parámetro de gran importancia es el tiempo de mezclado. Existe un tiempo mínimo para lograr una homogeneización óptima de la mezcla. Continuar agitando la mezcla puede ser perjudicial para el proceso pudiendo llegar a degradar el sistema ligante y deteriorando la resistencia en verde<sup>20</sup>.

En cualquier caso, el objetivo principal es asegurar que toda partícula quede recubierta de ligante. Por eso el proceso de mezclado tiene lugar a temperatura relativamente alta de modo que el ligante se encuentre en estado líquido y moje así adecuadamente los polvos metálicos. Por otra parte, es estrictamente necesario que no se produzca reacción química entre el ligante y el polvo metálico.

Teniendo en cuenta las consideraciones vistas hasta el momento, el feedstock obtenido, al finalizar la etapa de mezclado del polvo metálico y el sistema ligante, debe reunir tres requisitos imprescindibles para el desarrollo adecuado del proceso MIM<sup>1, 20</sup>:

- **Ser homogéneo, libre de aglomerados:** para permitir un buen control de las dimensiones finales de las piezas, experimentando durante la sinterización una contracción totalmente predecible a una temperatura determinada. Si no se logra un feedstock homogéneo pueden producirse gradientes de densidad en la pieza moldeada causando distorsiones, grietas o huecos que conducirán a contracciones no uniformes en la pieza sinterizada.
- **Tener una fluidez adecuada:** para que las piezas obtenidas no presenten ningún tipo de defectos y que la etapa de inyección no presente problemas. La forma de evaluar si la mezcla es adecuada es estudiar el comportamiento del flujo del feedstock, esto se hace mediante el estudio reológico de la mezcla.
- **Contener una carga óptima de polvo:** es decir, debe haber una relación adecuada entre el polvo y el ligante que debe contener la mezcla para su correcto procesado. La cantidad necesaria de ligante dependerá de la capacidad de empaquetamiento del polvo utilizado ya que es necesario rellenar todo el espacio entre partículas de modo que la viscosidad de la mezcla presente un valor aceptable.

En el momento que se empieza a añadir polvo al ligante, ambos componentes empiezan a mezclarse y la densidad de la mezcla se ve incrementada. Según se va añadiendo más polvo la densidad aumenta hasta que llega a un valor máximo a partir del cual la densidad empieza a disminuir sensiblemente debido a la aparición de huecos entre las partículas de polvo provocados por la falta de ligante. Este máximo de densidad se denomina carga sólida crítica y se corresponde con la composición que permite el mayor empaquetamiento de polvo sin presión externa de modo que todo el espacio entre las partículas de polvo se encuentra ocupado por el ligante.

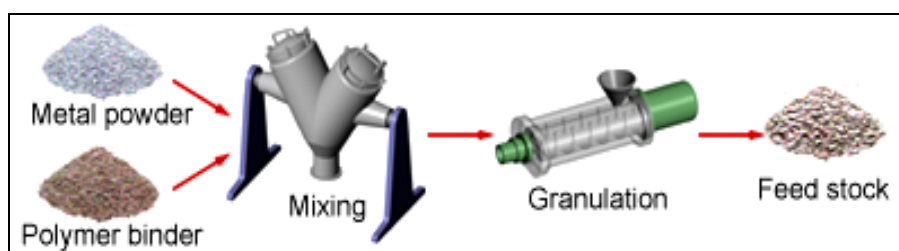
Para contenidos de polvo por debajo de la carga sólida crítica, el exceso de ligante existente disminuye la viscosidad de la mezcla mejorando sus propiedades reológicas pero puede producir problemas durante la etapa de eliminación del ligante por no existir suficiente contacto entre las partículas de polvo conduciendo a la aparición de defectos en las piezas. Por el contrario, una vez sobrepasada la carga sólida crítica, la cantidad insuficiente de ligante provoca un acusado aumento de la viscosidad y una retención de burbujas de aire en la mezcla que dificultan su procesado. Además, las cavidades que aparecen entre las partículas provocan la aparición de grietas durante la etapa de eliminación del ligante por lo que el uso de fracciones de polvo por encima de la carga crítica es totalmente inaceptable.



Con el fin de evitar todos los problemas mencionados anteriormente producidos por un exceso o un defecto de ligante en la mezcla, es necesario encontrar los contenidos de polvo y ligante más adecuados para llevar a cabo el proceso. De este modo, la cantidad de polvo óptima que debe contener un feedstock para su utilización en MIM se denomina comúnmente “carga sólida óptima”.

La carga sólida óptima proporciona por tanto una viscosidad lo suficientemente baja para que la mezcla sea moldeada, pero exhibe un buen contacto entre las partículas del polvo asegurando que las piezas producidas van a ser capaces de mantener la forma durante todo el proceso y, en especial, durante la etapa de eliminación del ligante. Esta carga óptima se corresponde con una fracción de polvo ligeramente inferior a la carga sólida crítica.

En la figura 3.9 se muestra un esquema de los pasos a seguir durante la etapa de obtención del feedstock.



**Figura 3.9:** Diagrama del proceso de mezclado del polvo metálico y el sistema ligante para obtener el “feedstock”.

### 3.1.4.2. INYECCIÓN DEL FEEDSTOCK

Una vez concluido el proceso de mezclado, el feedstock se inyecta en el molde correspondiente. Por lo general se emplean las mismas máquinas y herramientas que las utilizadas en la tecnología orientada a la inyección de plástico, aunque deben tener un recubrimiento de TiN u otro material resistente al desgaste<sup>7</sup>.

Al realizar la inyección se produce el moldeo del feedstock que consiste en dar al material la forma del componente que se desea fabricar. De este modo, la mezcla se calienta hasta una temperatura lo suficientemente alta como para que el feedstock se funda y sea capaz de fluir, siendo forzada a entrar en la cavidad del molde hasta rellenarlo. Una vez dentro del molde, el material se enfría hasta que es capaz de retener la forma de la cavidad, momento en el cual la pieza es expulsada fuera del molde obteniéndose la “pieza en verde” correspondiente. Estas piezas poseen la forma requerida, pero debido a la cantidad de ligante presente en su composición, su volumen es entre un 20% y un 40% superior al de la pieza final obtenida con la conclusión de la etapa de sinterización.

La finalidad de esta etapa es transformar el polvo en una pieza que debe tener una forma similar a la del producto final, una densidad determinada, una resistencia en verde suficiente para manipular la pieza y unas dimensiones correctas teniendo en cuenta las posibles variaciones durante la sinterización. Como ya se ha comentado anteriormente, esta pieza recibe el nombre de “pieza en verde”.

En la figura 3.10 se puede ver un resumen del proceso de inyección, por medio del cual se parte del feedstock fabricado y se obtiene una determinada “pieza en verde” a la que posteriormente se le eliminará el ligante mediante el proceso de “debinding”.

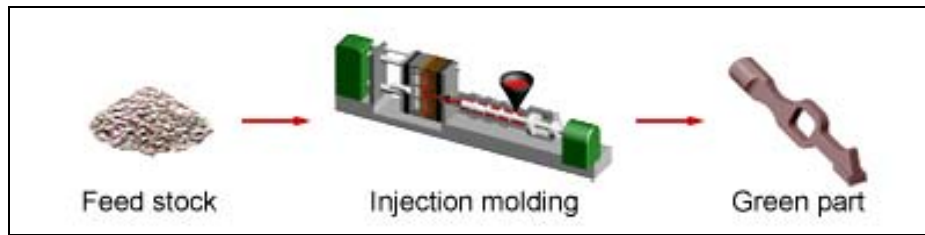


Figura 3.10: Proceso de inyección del "feedstock".

#### 3.1.4.2.1. OPERACIONES DEL CICLO DE INYECCIÓN

Un ciclo completo de inyección consta de las operaciones citadas a continuación<sup>4, 21</sup>:

1. **Cierre del molde:** Una vez que se alcanza la temperatura del cilindro y del molde, éste se cierra a una determinada presión. La unidad de inyección se aproxima hasta que la boquilla entra en contacto con el bebedero del molde.
2. **Inyección:** el feedstock almacenado en la tolva se inyecta en el molde a una velocidad denominada velocidad de llenado. El husillo empieza a girar obligando al material a rellenar la cámara. A medida que va avanzando, la presión y la temperatura provocan que el feedstock se vaya fundiendo facilitando su fluidez.
3. **Postpresión:** Cuando la cámara está totalmente llena y el material se ha fundido totalmente, el husillo se mueve hacia la boquilla a alta velocidad (viene impuesta por la velocidad de inyección programada) obligando al material a pasar a través de la boquilla y rellenar la cavidad del molde. Una vez lleno el molde se procede a la aplicación de la postpresión o presión de mantenimiento. La máquina sigue aplicando presión de modo que todo el molde se rellene correctamente y no se produzca contracción cuando el material se enfría dentro del molde, asegurando la dimensionalidad de la pieza. La reducción de volumen a consecuencia del enfriamiento y solidificación que sufre el feedstock fundido e inyectado en el molde es aproximadamente del 30% isotrópicamente. No obstante, conocer exactamente la reducción que se producirá es complicado.
4. **Dosificación:** el tornillo sin fin retrocede permitiendo llenar de nuevo la unidad de inyección con más material para el siguiente ciclo. En el molde se produce la total solidificación y enfriamiento de la pieza.
5. **Retroceso de la unidad de inyección:** la unidad de inyección retrocede separándose de la unidad de cierre y comienza a dosificar más feedstock para que, una vez que se haya cerrado el molde de nuevo, se produzca una nueva inyección de material.
6. **Apertura del molde:** Una vez el material ha solidificado adoptando la forma del molde, éste se abre y se procede a la expulsión de la pieza de la cavidad del molde mediante los expulsores del mismo.

### 3.1.4.2.2. PARÁMETROS DEL PROCESO DE INYECCIÓN

Hay una serie de parámetros que resultan clave para el control y la optimización del proceso de inyección, y son los siguientes<sup>4, 21</sup>:

1. **Velocidad y tiempo de llenado**: normalmente se emplean velocidades altas y tiempos de llenado del molde cortos, aunque sus valores vendrán determinados por la viscosidad de la mezcla y la geometría, tanto de la pieza como de la boquilla de la unidad de inyección.

2. **Temperatura del molde y del cilindro**: ambas temperaturas deben controlarse cuidadosamente para asegurar el flujo a través del orificio de entrada del molde y evitar sobrecalentamientos por fricción. Una temperatura de inyección baja provoca un incremento de la viscosidad del feedstock y puede causar problemas de llenado del molde. Por el contrario, una temperatura de inyección demasiado alta conduce a una separación del polvo y del ligante acompañado de una gran contracción del componente moldeado.

3. **Presión de inyección, presión de cierre y post-presión**: La presión aplicada sobre la mezcla fundida se conoce como presión de inyección y depende del diámetro del husillo, del diámetro de la cámara y de la presión hidráulica. Aunque la presión de inyección se mantiene constante una vez que se llena la cavidad, hay un descenso estacionario en la presión dentro de la cavidad del molde. Este descenso proviene de la contracción de la mezcla a medida que se enfría. Por lo tanto, no es suficiente con solo llenar la cavidad sino que se debe aportar una cantidad adicional de material para compensar la disminución de volumen durante el enfriamiento.

La presión que produce este flujo adicional de material se denomina post-presión. La fuerza o presión que mantiene el molde cerrado se denomina presión de cierre y aporta un balance a la presión de inyección. Para presiones bajas de inyección se produce un llenado incompleto del molde. Pero si la presión utilizada es demasiado alta, los componentes se adhieren a las paredes del molde o se forman rebabas debido a que el material se introduce a través de la línea de separación de las dos mitades del molde.

### 3.1.4.3. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

La eliminación del ligante o “debinding” es una etapa fundamental en la evolución del moldeo por inyección de metales ya que, una mala o incompleta eliminación ocasiona distorsiones en la forma de las piezas, grietas y problemas de contaminación después de la sinterización. Al comienzo de esta etapa, la pieza procedente de la inyección está en verde y, gracias a la acción del ligante, presenta características mecánicas suficientes para permitir su manipulación.

Durante el “debinding” de la pieza se va eliminando el ligante progresivamente por lo que la consistencia va desapareciendo pudiendo llegar a quebrarse la pieza si el proceso se desarrolla demasiado rápido o durante demasiado tiempo o, incluso, a una temperatura demasiado alta. De esta forma, al finalizar la etapa de eliminación, se obtiene una pieza comúnmente denominada “pieza en marrón” (ver figura 3.11) en la que la unión entre partículas depende principalmente de las características de fricción interparticular del polvo.

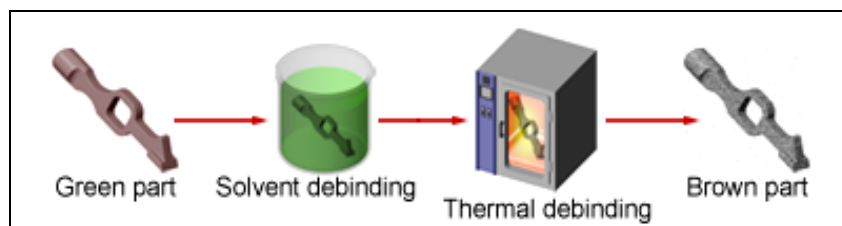
En esta etapa, además de la relevancia de la naturaleza, propiedades y porcentaje de ligante presente en el feedstock, adquieren una gran importancia las características del polvo utilizado. El tamaño de las partículas influirá en el tiempo de eliminación (tamaños muy pequeños de partícula implicarán eliminaciones de ligante más lentas), la morfología esférica de las partículas de polvo tiene como inconveniente dotar a las piezas de una menor retención de forma durante la eliminación. El factor de empaquetamiento que presente el polvo

también influye en el “debinding” ya que a mayores factores de empaquetamiento el proceso de eliminación será más lento<sup>22</sup>.

Respecto a las principales técnicas empleadas para llevar a cabo la eliminación de los sistemas ligantes, cabe destacar las siguientes:

1. “Debinding” térmico.
2. “Debinding” con disolvente.
3. “Debinding” catalítico.

Las dos primeras técnicas son independientes una de otra y totalmente diferentes, sin embargo, el “debinding” catalítico es una combinación de ambas.



**Figura 3.11:** Proceso de eliminación del ligante.

#### 3.1.4.3.1. “DEBINDING” TÉRMICO

Este tipo de eliminación consiste en calentar la pieza en verde obtenida anteriormente de la etapa de inyección para fundir el ligante, descomponerlo y/o evaporarlo. Puede efectuarse en hornos de vacío o en hornos de una cierta atmósfera protectora para evitar la oxidación.

Con el fin de evitar deformaciones o incluso resquebrajamientos de la pieza, se deben controlar los distintos parámetros que gobiernan el proceso: velocidad de calentamiento y de enfriamiento, atmósfera en la que se realiza, tiempo de permanencia en la meseta de temperatura, y temperatura crítica de debinding son los más importantes<sup>23</sup>.

Otro aspecto destacable para favorecer la eliminación del ligante es añadir el aditivo conveniente, el cual ayudará a la descomposición del mismo ahorrando tiempo y costes de producción. Por este motivo, aquella empresa capaz de desarrollar y patentar un sistema de debinding en el que se incluyan ligantes y aditivos se posicionará en un lugar privilegiado del mercado actual<sup>24</sup>.

La proporción de ligante que se descompone en componentes volátiles durante el debinding térmico se debe controlar con especial atención, ya que, teniendo en cuenta que la degradación térmica se puede generar tanto en la superficie como en el núcleo de la pieza, las concentraciones excesivas de especies volátiles pueden llegar a ocasionar deformaciones o, incluso, pequeñas grietas que se deben evitar. Para ello se limitará la concentración de especies volátiles a través del control de la pérdida de peso de la pieza durante todo el proceso de eliminación. Además, convendría que el ligante utilizado permitiese eliminar los componentes más inestables del mismo generando poros, en una primera etapa, que faciliten en una segunda etapa la eliminación del resto de componentes, evitando así la aparición no deseada de tensiones internas. Dicho esto, se puede afirmar que durante la eliminación térmica, el compacto atraviesa tres etapas (inicial, intermedia y final) en las que la porosidad se va incrementando<sup>23</sup>.

- Etapa inicial: Inicialmente se crea una porosidad superficial en la que los poros no están interconectados. A este estado de porosidad inicial se denomina *estado capilar*.
- Etapa intermedia: la presión crece desde la zona de descomposición del ligante hacia el centro produciendo un progreso en la eliminación en el que empieza a aumentar la porosidad y los poros permanecen interconectados, a este estado se denomina *funicular*.
- Etapa final: el ligante restante forma anillos alrededor de las partículas de polvo que las mantiene unidas, a este estado se denomina *estado pendular* y marca el fin de la etapa de eliminación.

#### 3.1.4.3.2. "DEBINDING" CON DISOLVENTE

Este método consiste en sumergir las piezas en un fluido que disuelve selectivamente uno o varios componentes del sistema ligante dejando el resto intactos para mantener las partículas unidas. Suele utilizarse en combinación con otras técnicas, por ejemplo, el debinding térmico. Como resultado se produce una estructura de poros abiertos al exterior que permiten la posterior degradación térmica del resto del ligante de una manera más rápida y sin la formación de defectos<sup>25</sup>.

El problema que surge en la aplicación de este método es que sólo será aplicable a ligantes cuyos componentes tengan ciertas características puesto que aquellos ligantes con la totalidad de sus componentes insolubles serán imposibles de eliminar mediante este tipo de debinding. Además, en ocasiones, el uso de disolventes conlleva a un aumento de la peligrosidad debida a que suelen ser sustancias inflamables, tóxicas y/o perjudiciales para el medio ambiente. Con el fin de evitar la aparición de estos inconvenientes, en la actualidad está en pleno auge el empleo de agua como solvente<sup>26</sup>.

Dos de las modalidades más empleadas de este tipo de eliminación son: la *extracción* supercrítica y la *extracción por inmersión*. Ambas deben ser utilizadas conjuntamente con una técnica de eliminación térmica<sup>26, 27</sup>.

- Extracción supercrítica: Se utiliza un fluido a altas presiones y temperaturas por encima de su punto crítico para disolver uno o varios componentes del sistema ligante. Es muy extraño que aparezcan defectos en las piezas y requiere un control muy preciso de la presión y la temperatura.
- Extracción por inmersión: Consiste en sumergir la pieza en un disolvente capaz de extraer uno o varios componentes del sistema ligante por disolución. Es importante controlar el cambio dimensional producido por el hinchamiento de los compuestos poliméricos como consecuencia de la absorción de disolvente que se produce durante el proceso y que puede conducir a la formación de grietas. Se utiliza para crear una red de poros abierta<sup>27</sup>.

Comparando este método con el debinding térmico se pueden distinguir las ventajas y desventajas mostradas en la tabla siguiente:

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Se acorta el proceso y se desarrolla más progresiva y gradualmente.	Existe la posibilidad de corrosión de los polvos.
No es necesario un control tan preciso de la temperatura.	Puede producirse la deformación de la pieza debida al ataque del solvente.

**Tabla 3.5:** Ventajas y desventajas del debinding con disolvente respecto al térmico.

### 3.1.4.3.3. “DEBINDING” CATALÍTICO

Esta técnica de eliminación del ligante ha sido patentada y desarrollada, principalmente, a escala industrial por la empresa BASF mediante el método CATAMOLD®. Consiste en despolimerizar el ligante basado en poliacetales, descomponiéndolo así en sus monómeros, y en utilizar catalizadores (normalmente ácidos en estado vapor) que rebajen la temperatura de despolimerización del poliacetal<sup>27, 28</sup>.

Para este método es necesario el uso de un tipo de hornos especiales, aunque en estos hornos es posible realizar las etapas de eliminación y sinterización en un único paso, por lo que se llegan a obtener elevadas productividades.

Un inconveniente que surgió en el comienzo del desarrollo de este tipo de debinding fueron los problemas de corrosión presentes en algunos metales debido a los catalizadores empleados. Sin embargo, actualmente se han conseguido catalizadores que no atacan a ningún tipo de metal. Aun así, se trata de una tecnología costosa que además involucra la manipulación de gases tóxicos con riesgo para la salud<sup>27, 28</sup>.

Concretamente en la separación catalítica de CATAMOLD®, el aglutinante que contiene poliacetal se descompone químicamente, en un horno específico, por la acción del catalizador que suele ser ácido nítrico. Las piezas en verde sufren un calentamiento en el horno a la temperatura de 110-140 °C, la cual es bastante inferior que la normalmente utilizada debido a la presencia del ácido nítrico<sup>27, 28</sup>.

En este proceso el ligante se va eliminando progresivamente desde el exterior hacia el interior de la pieza, evitando así que se produzca un aumento de presión en el interior del componente que podría dar lugar a deformaciones o resquebrajamientos. El frente de la descomposición del ligante avanza hacia el interior a una velocidad de 1-2 milímetros por hora haciendo al debinding catalítico de BASF alrededor de diez veces más rápido que las técnicas convencionales de eliminación de ligante<sup>27, 28</sup>.

Aunque el debinding catalítico presenta considerables ventajas respecto a los demás métodos de eliminación del sistema ligante, es preciso recordar que también muestra ciertos inconvenientes tal y como se puede ver en la tabla 3.6. Además, el hecho de que esta técnica sea desarrollada exclusivamente a nivel industrial por la empresa BASF implica un aumento en los costes del producto final al no haber competidores en el mercado actual.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
La progresiva eliminación del ligante se efectúa bajo un mayor control.	Requiere la utilización de catalizadores.
El proceso es mucho más rápido.	Son necesarios hornos especiales.
Las temperaturas de calentamiento son mucho más bajas (110-140 °C).	Se trata de una tecnología muy costosa.
Es posible realizar la etapa de "debinding" y la de sinterización en un único paso.	En el proceso se manipulan gases tóxicos.

**Tabla 3.6:** Ventajas y desventajas del "debinding" catalítico respecto a las técnicas convencionales de eliminación de ligante en MIM.

#### 3.1.4.4. SINTERIZACIÓN

La sinterización se puede definir como el calentamiento a elevada temperatura de un compacto, por debajo de la temperatura de fusión del constituyente principal, con el fin de provocar la unión entre partículas y el consiguiente aumento de las propiedades mecánicas y funcionales del material así como la obtención de mayores resistencias al desgaste y a la corrosión. Concretamente, el compacto al que se le realizará este tratamiento térmico se le conoce por el nombre de "pieza en marrón" y es el procedente de la etapa previa, el debinding o eliminación de ligante (Figura 3.12).



**Figura 3.12:** Proceso de sinterización.

Se trata de un proceso complejo debido a los cambios que se producen en el material y representa la fase más importante de la fabricación de un producto por metalurgia de polvos<sup>25, 30</sup>.

En las piezas obtenidas mediante MIM, el grado en que se produce la sinterización se evalúa normalmente determinando la densidad del compacto, la cual va aumentando según transcurre el proceso debido a la contracción que tiene lugar a medida que la eliminación de la porosidad se hace mayor. Una vez terminada la etapa de sinterización se ha producido una gran densificación en el compacto, tal y como demuestran las densidades alcanzadas comprendidas entre el 95% y el 100% de la teórica frente a las densidades del 60-70% que tiene la "pieza en marrón" (justo antes de ser sinterizada). Esta densificación resulta beneficiosa para conseguir las mejores propiedades posibles en el producto final pero provoca un gran cambio en las

dimensiones de las piezas lo que puede ser una fuente importante de distorsión. Surge entonces la necesidad de un adecuado protocolo de sinterización que permita la obtención al final del proceso de componentes con propiedades y dimensiones controlables y reproducibles. Del mismo modo, para obtener tolerancias estrechas se requiere que la contracción durante la sinterización sea homogénea y reproducible<sup>25, 31</sup>.

Dicha contracción es inversamente proporcional a la densidad en verde (justo antes de sinterizar) y puede alcanzar valores del 30% lo cual representa un grave inconveniente, sobre todo en piezas con formas complejas, puesto que si el proceso no se realiza correctamente aparecerán grietas o microdeformaciones que generarán tensiones residuales capaces de deteriorar la pieza. Para disminuirla se requiere partir de densidades de empaquetamiento del polvo homogéneas y tan elevadas como sea posible. Así, al tener una densidad muy elevada, el espacio entre partículas que debe ser completado con el ligante durante la fabricación del feedstock es menor<sup>25, 31</sup>.

A nivel microestructural, la sinterización provoca la aparición y el crecimiento de “cuellos de botella” entre los diferentes granos adyacentes que forman parte del polvo metálico, de tal forma que implica una difusión atómica desde zonas de alta energía (zonas convexas) hacia zonas de menor energía (zonas cóncavas) produciéndose de esta manera un redondeamiento de los poros. El transporte atómico se efectúa con una mayor rapidez a lo largo de los bordes de grano debido al gran número de defectos que existe en estas regiones<sup>32</sup>.

#### 3.1.4.4.1. TIPOS

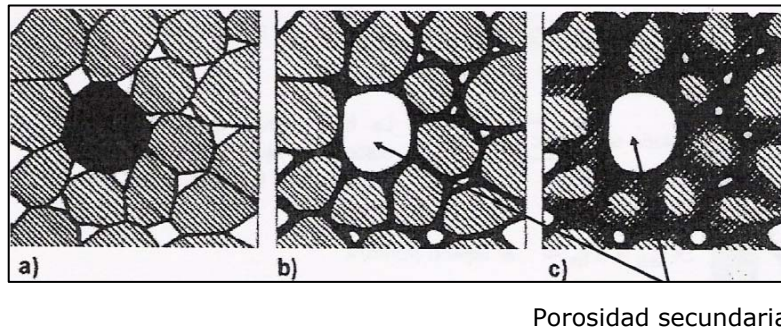
Se puede distinguir entre dos tipos principales de sinterización en función de las distintas fases que aparecen durante el proceso: *sinterización en fase líquida* y *sinterización en fase sólida*<sup>2, 6</sup>.

**1. Sinterización en fase líquida:** ésta es ampliamente utilizada en pulvimetalurgia para la fabricación de productos, tanto con polvos metálicos como con cerámicos. Se lleva a cabo a una temperatura lo suficientemente alta para que uno de los componentes de la aleación (normalmente se utilizan polvos premezclados) se funda formando una fase líquida. Este tipo de sinterización conduce normalmente a componentes con una densidad más elevada y mejores propiedades.

La principal ventaja que presenta es el incremento en la velocidad de calentamiento y de enfriamiento que posibilita que la sinterización se realice más rápidamente una vez que la fase líquida se desarrolla. La fase líquida proporciona grandes áreas de contacto entre los componentes y facilita la difusión controlada y la atracción capilar debido al mojado, por lo que da lugar a una rápida densificación sin la necesidad de la presión externa.

Sin embargo, si se forma demasiada fase líquida puede aparecer una deformación del componente y puede perderse la estabilidad dimensional. Otro inconveniente es la formación de porosidad secundaria (figura 3.13) que impide que se produzca una densificación adecuada fragilizando el compacto. Por otra parte, los múltiples efectos como solubilidades, viscosidades y difusividades y las fases presentes impiden un tratamiento analítico completo de la sinterización en fase líquida, ya que la alta velocidad de sinterización implica tratamientos cualitativos predecibles en menor medida que la sinterización en estado sólido. En cuanto a los campos de aplicación de la sinterización en fase líquida cabe destacar que se emplea en diversos productos industriales y comerciales. Sus usos más comunes incluyen aceros de herramientas, superaleaciones, materiales magnéticos, compuestos refractarios, etc<sup>2, 6</sup>.





**Figura 3.13:** Progreso en la formación de porosidad secundaria durante la sinterización en fase líquida.

Hay una variante de la sinterización con fase líquida, la *Sinterización en Fase Líquida Supersolidus (SLPS)*. Esta técnica emplea polvos altamente aleados que son sinterizados a una temperatura entre la línea de liquidus y solidus del diagrama de equilibrio de la aleación. Esto provoca la aparición de fase líquida en el interior de cada partícula que ejerce una fuerza capilar que impulsa el proceso de sinterización produciendo una densificación muy rápida del material. Igualmente permite la sinterización de polvos menos molidos que en la sinterización en fase líquida convencional y, actualmente, es la técnica dominante en la sinterización de aceros de herramientas altamente aleados<sup>2, 6</sup>.

**2. Sinterización en fase sólida:** En este caso la sinterización se produce por el movimiento de átomos manteniéndose el material en estado sólido durante todo el proceso.

#### 3.1.4.4.2. ETAPAS DE LA SINTERACIÓN

En un proceso de sinterizado ocurren muchos fenómenos simultáneamente, pero no suceden a una temperatura constante sino en un cierto intervalo de temperaturas. Las diferentes etapas en las que puede dividirse el desarrollo completo de la sinterización son las siguientes<sup>2, 6</sup>:

**1. Contacto inicial de las partículas:** Esta etapa lleva consigo el acercamiento y la unión inicial entre las partículas, la difusión de los átomos produciendo la aglomeración de las partículas y el crecimiento de los bordes de grano en los contactos.

**2. Crecimiento de cuellos o de los puentes de enlace:** Aumenta el grado de unión en la masa de sinterizado debido a que los puentes de enlace crecen en tamaño. Se requiere transporte de masa pero no implica disminución de porosidad.

**3. Cierre de canales entre poros o aparición de poros aislados:** Esta etapa representa el mayor cambio en la naturaleza porosa de la masa del sinterizado, se crea una estructura porosa interconectada. Las partículas no pueden ser identificadas como tales y comienza el cierre de los canales, lo que da origen al aislamiento de los poros.

**4. Redondeamiento de los poros:** El redondeamiento de los poros es consecuencia del crecimiento de los cuellos de unión. Sucede únicamente a altas temperaturas de sinterización.

5. **Densificación o contracción de los poros:** Se considera la etapa más importante de la sinterización, en ella se produce una disminución de la porosidad. La aparición de poros aislados es un indicativo de que la fase final de la sinterización ha empezado y la densificación se ralentiza.

6. **Engrosamiento de la porosidad:** Desaparecen los poros aislados y de menor tamaño y crecen aquellos de mayores dimensiones. Esto sucede, en algunas ocasiones, al final de la sinterización.

#### 3.1.4.4.3. PARÁMETROS DE INFLUENCIA

Los principales parámetros que afectan al correcto desarrollo de este procedimiento de sinterización adquieren valores óptimos distintos según el tipo de material que se va a sinterizar y son los siguientes<sup>2, 6</sup>:

1. **Temperatura de sinterización:** Un aumento de la temperatura de ejecución conduce a una mayor velocidad de sinterización. La temperatura de sinterización óptima para cada tipo de material va a variar dependiendo de factores como su punto de fusión o como su coeficiente de difusión. Debe estar, en torno a un tercio-un quinto, por debajo de la temperatura de fusión del material mayoritario. Un aumento de temperatura reduce el tiempo necesario para que se produzca la sinterización.

2. **Tiempo de sinterización:** Al aumentar el tiempo de sinterización se produce una mayor contracción de la pieza y un aumento de la densidad final. La difusión y movimiento de los átomos no es instantánea de modo que estos requieren un tiempo para poder llegar a los puntos de unión entre partículas. Materiales que presentan una fácil difusión requieren tiempos más cortos. El tiempo tiene especial importancia en el aspecto económico ya que el uso de ciclos térmicos más largos incrementa el precio del producto final.

3. **Velocidad de calentamiento:** Si las velocidades de calentamiento son lentas apenas se produce densificación en la pieza. Por el contrario, un calentamiento rápido conlleva a una menor porosidad y mejor sinterización. A pesar de ello, si la velocidad de calentamiento utilizada es demasiado alta puede dar lugar a una combinación de tamaño de poro y tamaño de grano que provoca una microestructura indeseable para el desarrollo de la sinterización.

4. **Atmósfera de sinterización:** Según la composición química de cada material y debido a que el proceso transcurre a elevadas temperaturas donde la mayoría de las reacciones están muy activadas, se pueden producir reacciones indeseables como, por ejemplo, la oxidación del material. Así, cada material se debe sinterizar bajo la atmósfera más adecuada, teniendo en cuenta su composición y reactividad.

Otros parámetros que influyen, aunque en menor medida que los anteriores, en la sinterización son: *el tamaño de la partícula del polvo* cuya reducción lleva asociado un incremento de la velocidad de sinterización; *la distribución de tamaños de partícula* cuanto más ancha sea más disminuye la velocidad de sinterización; y, por último, *la densidad de empaquetamiento*. Un mejor empaquetamiento del polvo beneficia el proceso de unión entre las partículas mejorando la sinterización.

#### 3.1.4.4.4. FUERZAS IMPULSORAS

La principal fuerza impulsora de la sinterización es la reducción de la tensión asociada a las superficies curvas de las partículas de polvo. Los átomos del material se mueven para rellenar el espacio vacío que existe entre las partículas de polvo. Este movimiento permite la formación de ciertas uniones entre partículas

adyacentes denominadas “cuellos de sinterización”, los cuales aumentan el tamaño de las partículas al mismo tiempo que los poros disminuyen de tamaño<sup>2, 6</sup>.

La distribución irregular de huecos entre partículas y las diferencias de presión de vapor entre las zonas convexas y cóncavas, origina el movimiento de material a través del compacto mediante diversos mecanismos como son la difusión en volumen, la difusión a lo largo de los límites de grano, la difusión sobre la superficie, la evaporación-condensación y el flujo plástico. Como resultado las partículas se unen entre sí creando otras individuales de mayor tamaño y se efectúa el cierre de los poros, es decir, el compacto contrae, se produce la densificación de la “pieza en marrón”.

Aunque todos los mecanismos responsables del movimiento atómico, citados en el párrafo anterior, influyen en la velocidad de sinterización, el más importante que se produce en la tecnología MIM es la difusión a través de los bordes de grano. En primer lugar se origina una difusión superficial debido a que la energía de activación en la interfase sólido-vapor es menor al inicio de la sinterización. A medida que va aumentando la temperatura, las vacantes empiezan a moverse por los bordes de grano hacia superficies externas. De esta forma, se produce un aporte de masa desde los bordes de grano hasta los “cuellos de sinterización”, los cuales se ensanchan y van cerrando los poros haciendo posible la densificación del compacto. Generalmente, cuando se alcanzan determinadas temperaturas, la difusión en los bordes de grano es mayor que la difusión superficial puesto que el grano tiene tendencia a crecer<sup>32</sup>.

#### **3.1.4.4.5. ATMÓSFERAS DE DESARROLLO**

Normalmente el proceso de sinterización se desarrolla bajo determinadas atmósferas para controlar las reacciones químicas entre el compacto y el ambiente. Elegir la atmósfera de sinterización más adecuada para la realización de esta etapa resulta de especial importancia ya que puede acarrear efectos significativos en la sinterización y la evolución de las microestructuras. Fundamentalmente son dos los fenómenos que influyen en este aspecto: primero la solubilidad del gas cuando éste queda atrapado en poros cerrados durante la etapa final de sinterización; segundo, las reacciones químicas que pueden producirse sobre la “pieza en marrón”.

Las tres funciones principales que cumplen las atmósferas de sinterización para el correcto desarrollo del proceso y posterior obtención de la pieza final deseada son<sup>2</sup>:

- **Evitar la oxidación:** Se debe asegurar una atmósfera inerte o reductora que proteja las piezas de la oxidación en el interior de las partículas de polvo y reduzca los óxidos superficiales, evite la oxidación en la zona de enfriamiento, asegure un purgado seguro para mantenerlo limpio y protegido y mantenga una cierta presión positiva a la salida del horno para evitar la entrada de aire. La oxidación superficial provoca que las propiedades finales de la pieza disminuyan.
- **Facilitar la volatilización del lubricante:** Si al final de la entrada de la pieza en el horno la eliminación del lubricante no se efectúa correctamente puede conllevar a la incorporación de vapores, presentes a elevadas temperaturas, a la atmósfera. Además, puede causar variaciones sobre las propiedades mecánicas de la pieza, depósitos en el horno, residuos en la pieza, grietas en las probetas, etc.

- **Mantener el potencial de carbono:** Se evita la descarburación y la cementación de la muestra. Un mal control sobre el potencial de carbono tiene como consecuencia la variación en las propiedades mecánicas de la pieza final.

Por otra parte, en función a la influencia que tienen en el producto sinterizado, las atmósferas de sinterización se pueden clasificar en<sup>6</sup>:

- Oxidantes: Aire, dióxido de carbono y vapor de agua.
- Reductoras: Monóxido de carbono, hidrógeno, metano y amoníaco disociado.
- Carburantes: Monóxido de carbono, metano, propano y otros hidrocarburos.
- Inertes: Vacío, helio, argón y nitrógeno.
- Nitrurantes: Amoníaco y mezclas de nitrógeno e hidrógeno.

Las atmósferas reductoras son las más empleadas con materiales férreos. El hidrógeno resulta muy caro y peligroso por lo que se utiliza como sustituto el amoníaco disociado, que también tiene un alto poder reductor, si bien es descarburante y deflagrante, pero no tóxico. Su fuerte acción reductora es favorable en la eliminación de óxidos remanentes que puedan estar presentes en los polvos comerciales. Además, es más fácil de manejar y altamente recomendable para pequeñas producciones. Para grandes escalas de producción de piezas de la misma composición se utilizan atmósferas de gas endotérmicas por su bajo coste. El peligro de la aplicación de estas atmósferas radica en que suelen ser extremadamente tóxicas.

### **3.1.5. VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL PROCESO MIM**

La tecnología MIM ofrece un alto grado de flexibilidad permitiendo ajustar las características físicas del producto a los requerimientos específicos de propiedades de cada aplicación. Perteneciente a una de las técnicas de conformado que admite producir piezas con las dimensiones y densidades finales sin necesidad de operaciones de mecanizado y es aplicable a gran cantidad de materiales metálicos con diversas propiedades. Así, las principales ventajas que ofrece el procesado MIM se resumen a continuación<sup>1</sup>:

- **Fabricación de geometrías complejas:** mediante el moldeo por inyección de polvos metálicos se pueden obtener piezas con formas extraordinariamente complejas de manera directa, sin la necesidad de mecanizados posteriores. Algunos ejemplos son piezas con roscas, agujeros y contrasalidas que sería muy difícil realizar con otras técnicas.
- **Bajos costes asociados a altos volúmenes de producción:** La capacidad de producir componentes con la geometría final deseada sin la necesidad de utilizar etapas posteriores de mecanizado unida a la posibilidad de reciclar el material defectuoso y el procedente de la etapa de inyección hacen que las pérdidas de material durante el procesado sean mínimas y, en algunos casos, nulas. Además, las fases de producción involucradas en MIM son fácilmente automatizables posibilitando que no sea necesaria una cuantiosa inversión económica en maquinaria de producción. Por ello, se trata de un método muy eficaz cuando se fabrican grandes volúmenes de piezas con geometría complicada que requieran altas propiedades. La suma de todas estas ventajas reduce ostensiblemente los costes de producción, aumentando así la competitividad del proceso.

No obstante, un proceso de fabricación MIM rentable está delimitado por el volumen de producción debido a que los polvos metálicos y el equipamiento necesario (herramientas, hornos y demás

maquinaria) requieren inversiones de un gran capital justificado sólo por altos volúmenes de producción. Además, este tipo de procesado no es aplicable a la fabricación de piezas de geometría simple o que posean un eje de simetría axial ya que no es competitivo frente a las técnicas de compactación tradicionales.

- **Buenas propiedades finales:** Las piezas obtenidas mediante MIM presentan mejores propiedades y más altas prestaciones que las piezas fabricadas a partir de la pulvimetalurgia tradicional (mejor resistencia, ductilidad, dureza, etc.). Esto se debe a la obtención de mayores densidades, ya que, la utilización de un polvo con un tamaño de partícula menor de 20  $\mu\text{m}$  implica la obtención de materiales con una densidad cercana a la densidad real. Además, la presión ejercida en el proceso es isostática, lo que posibilita llevar a cabo la sinterización a una temperatura más elevada sin provocar distorsiones dimensionales en las piezas y alcanzando una densificación más elevada.
- **Estrechas tolerancias dimensionales:** Las tolerancias dimensionales típicas están dentro del 0,3%, sin necesidad de realizar ningún tipo de mecanizado, aunque se pueden llegar a conseguir variaciones mucho más estrechas si se realiza un buen control de la homogeneidad del feedstock. Asimismo, también se obtiene un buen acabado superficial dado que la rugosidad que presenta la superficie alcanza valores inferiores a 0,4  $\mu\text{m}$ .
- **Amplio campo de aplicación:** La demanda de los materiales producidos mediante esta tecnología está en constante aumento pudiéndose fabricar componentes de casi cualquier material metálico siempre y cuando a partir de él pueda fabricarse polvo con un tamaño de partícula pequeño.

Como en cualquier tecnología las ventajas que ofrece el moldeo por inyección de metales están acompañadas de algunas limitaciones que impiden su aplicación en determinadas ocasiones. Entre las limitaciones más comunes destacan<sup>1</sup>:

- **Alto coste de la inversión inicial:** tal y como se ha mencionado anteriormente los polvos metálicos y el equipamiento necesario (herramientas, hornos y demás maquinaria) requieren inversiones de un gran capital justificado sólo por altos volúmenes de producción.
- **Restricción en el tamaño de los componentes:** el tamaño de los componentes está limitado. Esto es debido a que el aumento de las dimensiones de la pieza aumenta el precio de los equipos necesarios y el control del proceso se vuelve más difícil por los problemas de no uniformidad en la solidificación y eliminación del material orgánico antes de la sinterización. Al ser mayor el espesor del componente, la etapa de eliminación del ligante requiere tiempos más largos y velocidades de eliminación más bajas lo que conlleva a un aumento del coste. Además, el polvo metálico tiene un alto precio por lo que, al tener piezas con un tamaño mayor será necesaria una mayor cantidad de polvo aumentando los costes del proceso de producción.

En la actualidad, se está realizando un gran esfuerzo para buscar métodos competitivos capaces de disminuir el precio del polvo ya sea reduciendo su coste de producción o intentando optimizar la producción con polvos más gruesos o de diferentes geometrías, más baratos que el polvo esférico de tamaño de partícula menor de 20  $\mu\text{m}$  que es empleado normalmente en MIM<sup>33</sup>.

En la tabla 3.7 se recogen las principales características de diseño que debe cumplir una pieza que se desea fabricar mediante moldeo por inyección de metales<sup>34</sup>.

ATRIBUTO	MINIMO	MAXIMO	TÍPICO
Peso	0,05 gr.	120 gr.	5-20 gr.
Dimensión máxima	-	150 mm.	-
Dimensión mínima	0,2 mm.	-	-
Espesor de pared	0,3 mm.	25 mm.	3-9 mm.
Variación de espesor	-	x5	x1,5
Diámetro de agujeros	0,2 mm.	-	5-10
Radio	0,1 mm.	-	0,3 mm.
Rugosidad superficial	20µm	4µm	8µm
Tolerancia general	-	±0,3%	±0,5%
Angulo de desmoldeo	0,5°	-	1°
Densidad	97%	100%	98,5%
Complejidad geométrica	-	Muy Alta	Media/Alta
Serie Anual	5.000	Millones	300.000

**Tabla 3.7:** Limitaciones de diseño y fabricación de las piezas obtenidas mediante MIM.

### 3.1.6. MATERIALES Y APLICACIONES

Existen una gran variedad de componentes que se fabrican en la actualidad mediante esta ruta de procesamiento abarcando un gran número de áreas de mercado. En cuanto a los materiales utilizados las posibilidades son inmensas, siendo posible fabricar componentes de naturaleza metálica o cerámica, con o sin propiedades magnéticas, materiales reforzados con fibras e incluso metales preciosos. En principio, sin tener en cuenta factores de carácter económico, la única restricción para poder procesar un material por PIM es que éste se pueda transformar en polvo de tamaño fino<sup>33</sup>.

#### 3.1.6.1. MATERIALES INDUSTRIALES

La tecnología de moldeo por inyección de polvos ofrece la posibilidad de procesar casi cualquier material metálico o cerámico siempre y cuando a partir de él pueda fabricarse polvo con un tamaño de partícula pequeño. Algunos de los materiales a utilizar se mencionan a continuación<sup>34</sup>:

- Materiales compuestos que consisten en dos o más metales insolubles en estado líquido, o mezclas de metales con sustancias no metálicas como óxidos y otros metales refractarios.

- Aleaciones ferrosas y no ferrosas, en particular de base de cobre, bronce, aluminio y titanio entre otros.
- Aceros rápidos y superaleaciones de níquel y/o cobalto, generalmente con propiedades superiores a aquellas obtenidas por métodos convencionales.
- Carburos cementados y otros materiales compuestos de tipo metal-cerámico.

Actualmente existe un amplio grupo de materiales metálicos que se procesan por MIM por su mayor volumen de producción, cabe destacar a los siguientes:

- Aceros con contenido en carbono menor a un 0,3%, caracterizados por su ductilidad relativamente elevada, así como por su excelente soldabilidad y maquinabilidad. Además, su dureza puede aumentarse mediante tratamiento al vapor, carbonitruración o temple.
- Aceros con contenidos de cobre entre 1 y 4%, los cuales son las aleaciones de uso más extendido dado su nivel de resistencia media, alta dureza y buena precisión en cuanto a tolerancias dimensionales; y cuyas propiedades mecánicas son susceptibles de ser mejoradas mediante tratamientos térmicos.
- Aceros con níquel y cobre, en los cuales la adicción de níquel imparte alta resistencia y dureza, adecuada tenacidad y elevada resistencia a la fatiga. Igualmente, con estas aleaciones se puede obtener buena tolerancia dimensional, la cual puede mejorarse aún más con alguna operación de acabado.
- Aceros con níquel, cobre y molibdeno, con contenidos típicos de níquel entre 1 y 5%, cobre entre 1 y 3% y molibdeno entre 0,3 y 2%. Se caracterizan por tener muy alta resistencia y tenacidad, así como elevada resistencia a la fatiga y buena templabilidad.
- Todo tipo de aceros inoxidables. Se pueden procesar por MIM obteniendo propiedades altamente satisfactorias para muchas aplicaciones, destacando la relativa alta tenacidad mostrada por los austeníticos.

### 3.1.6.2. CAMPOS DE APLICACIÓN

Respecto a las aplicaciones industriales, la tecnología de moldeo por inyección de polvos se utiliza por norma general para la fabricación de piezas de pequeño tamaño y geometría difícil que no pueden ser fabricadas mediante otras técnicas de conformado. Debido a la aparición continua de numerosas y diferentes aplicaciones nuevas cada año es bastante complicado establecer con exactitud las aplicaciones y campos en los que el proceso puede ser utilizado.

Según el volumen de producción, los productos fabricados mediante dicha tecnología se pueden clasificar en<sup>33</sup>:

- **Grandes producciones:** desde 50.000 unidades al año hasta más de un millón. Estos productos se fabrican normalmente con materiales de bajo valor añadido como aceros inoxidables, aceros al carbono o ferritas entre otros muchos. La producción se realiza en líneas de producción semi o totalmente automatizadas en las que se pueden alcanzar volúmenes de más de 60.000 unidades al día. Un ejemplo

típico son los micro-engranajes que se utilizan en los cepillos de dientes eléctricos y que se fabrican por millones.

- **Pequeñas producciones:** inferiores a las 1.000 unidades por año. Los productos pertenecientes a esta categoría, son fabricados con materiales de alto valor añadido y pueden resultar económicamente rentables incluso para producciones reducidas. Los materiales empleados en estos casos suelen ser materiales especiales con durezas muy elevadas como los carburos de silicio y boro o los conocidos como carburos cementados. También suele emplearse en el caso de metales preciosos en los que no debe existir pérdida de material.

Algunas aplicaciones han tenido una mayor importancia en el desarrollo del procesado PIM permitiendo que esta tecnología sea conocida en el mundo entero. Uno de los ejemplos más representativos son los "brackets" utilizados en ortodoncia para la fabricación de correctores bucales que han sido fabricados por millones. En esta aplicación, el reducido tamaño del producto final unido a la difícil geometría que presenta provoca que el coste de producción se reduzca considerablemente. Otra aplicación que ha tenido y que sigue manteniendo en la actualidad una gran importancia es la fabricación de componentes para la industria relojera. También cabe destacar los componentes fabricados para la industria armamentística y para la industria de la electrónica que han contribuido a que el moldeo por inyección de polvos adquiera una mayor importancia como tecnología productiva.

Los campos de aplicación más importantes a nivel industrial y los materiales que se utilizan con una mayor frecuencia en la fabricación industrial vía PIM, según diferentes áreas de mercado se pueden observar en la tabla 3.8<sup>35</sup>.



ÁREA	APLICACIÓN	MATERIAL
Aerospacial	Componentes de cohetes, cuerpos hidráulicos, bomba de combustible.	Superalaciones base Ni, aleaciones de Ti.
Automoción	Mecanismos de la cerradura, sincronizadores de la transmisión, sensores de airbag.	Aceros tratados térmicamente, inoxidable y aleaciones base Cu.
Componentes eléctricos y electrónicos.	Mecanismos de cierre, componentes de sujeción.	Acero inoxidable 316, molibdeno, wolframio.
Componentes industriales	Rodamientos, cojinetes, herramientas de corte y perforación.	Carburos cementados, aceros de herramientas, cromo-cobalto.
Defensa	Estabilizadores de proyectiles, armas, visores.	Aleaciones de W, carburo de boro, aceros tratados térmicamente.
Dental	Brackets, implantes.	Acero inoxidable, alumina, titanio.
Equipamiento deportivo	Tacos de zapatillas, golf, dardos.	Titanio, carburo de titanio, acero inoxidable.
Herramientas	Herramientas de corte y molienda, llaves, tijeras, alicates.	Carburo cementado, nitruro de silicio, aceros de herramientas.
Hogar	Cepillos eléctricos, cortauñas, monturas de gafas, cuchillos.	Acero, zirconia, titanio, acero inoxidable.
Instrumentación y sensores	Componentes de aparatos científicos y de medidores de precisión.	Materiales magnéticos débiles, Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Co.
Joyería	Anillos, llaveros, colgantes, relojes.	Metales preciosos.
Máquinas de oficina	Impresoras, fotocopadoras, componentes de máquinas de escribir.	Aceros Fe-Ni, materiales magnéticos.
Medicina	Herramientas para quirófano, implantes.	Aceros inoxidables, Ti, aleaciones de tántalo.
Microelectrónica y Optoelectrónica	Móviles, ordenadores personales, microprocesadores.	Aleaciones férricas, Cu-W, Cu-Mo, espinelas.
Moldeo por colada	Núcleos cerámicos para la industria del moldeo por colada.	Alúmina, sílica y zirconia.
Ordenadores	Accionadores del disco duro, disipadores de calor, conectores.	Nitruro de aluminio, materiales cerámicos.
Petrolífera y minas	Componentes para minería y procesamiento petroquímico.	Carburos cementados y aceros de alta tenacidad a fractura.
Relojería	Correas, cierres, cajas de reloj.	Aceros inoxidables, titanio, carburos cementados.
Telecomunicaciones	Visagras y tapas, antenas, teléfonos móviles, PDAs.	Aleaciones pesadas, cerámicas, wolframio, Cu-W.

**Tabla 3.8:** Áreas de mercado, aplicaciones y materiales utilizados con mayor frecuencia en la fabricación industrial mediante el moldeo por inyección de polvos.

## 3.2. ACEROS PARA HERRAMIENTAS

Los aceros para herramientas son aceros utilizados especialmente para la fabricación de herramientas de corte, conformado o cualquier otro elemento que precise elevada dureza y resistencia.

Los primeros aceros para herramientas eran simples, directamente aceros al carbono, pero a lo largo del siglo XX, es cuando se desarrollan aceros más complejos y de elevadas aleaciones. Estos aceros poseen alto contenido en carbono y aleantes, que suelen ser principalmente wolframio, molibdeno, vanadio, manganeso y cromo, lo cual permite responder a usos cada vez más exigentes, permite un mayor control dimensional y disminuye el riesgo de rotura durante los tratamientos térmicos. Muchos aceros para herramientas también son ampliamente empleados como componentes de maquinaria y aplicaciones estructurales en las que existen elevados requerimientos de resistencia y que trabajan a elevadas temperaturas.

Salvo ciertas excepciones, todos los aceros para herramientas pueden sufrir un tratamiento térmico, para obtener una combinación de las propiedades anteriormente descritas según las necesidades requeridas<sup>36</sup>.

### 3.2.1. PROPIEDADES

Para responder a los requerimientos, según su utilización los aceros de herramientas deben poseer un conjunto de propiedades intrínsecas tales como: dureza, resistencia al desgaste, tenacidad en el núcleo, templeabilidad e indeformabilidad en el temple, resistencia al choque térmico, maquinabilidad, etc<sup>36</sup>.

- **Resistencia a desgaste:** La resistencia al desgaste depende de la microestructura y dureza de las zonas sometidas al desgaste. Incorporando elementos formadores de carburos se aumenta notablemente esta resistencia, especialmente si se trata de carburos no disueltos y bien distribuidos en una matriz endurecida por temple y revenido. Además de la cantidad y naturaleza de estos carburos especiales tiene mucha importancia la morfología, el tamaño de los mismos y su distribución en la matriz. En el caso concreto de la fabricación de herramientas, en ciertos casos se puede nitrurar o carburar la superficie de la herramienta para mejorar aún más la resistencia al desgaste. No obstante este procedimiento no se emplea en caso de herramientas cortantes, pues el endurecimiento superficial involucra un aumento de la fragilidad y el filo de la herramienta podría quebrarse con mucha facilidad.
- **Tenacidad:** En la mayoría de los casos los aceros de herramientas están sometidos a impactos mecánicos o sollicitaciones repetidas, por ello deben ser capaces de absorber tales sollicitaciones con la mínima deformación elástica y sin sufrir deformación plástica permanente que pueda ser perjudicial para el correcto funcionamiento de la pieza. Para evitar roturas frágiles y prematuras es necesaria una buena tenacidad. La tenacidad es una propiedad compleja que depende de varios factores. En primera instancia está inversamente relacionada con la dureza y con la penetración de temple. Además, sobre la tenacidad tienen una marcada influencia ciertos factores propios de la elaboración del acero, como lo es su estado de limpieza en inclusiones no metálicas, su tamaño de grano y la dosificación correcta de ciertos elementos, que como el níquel y el manganeso, mejoren la tenacidad de la matriz. Los elementos vanadio, wolframio, molibdeno y cromo tienen un efecto favorable sobre la tenacidad debido al refinamiento de granos.
- **Dureza en caliente:** Las herramientas comúnmente fabricadas con este tipo de acero se recalientan durante el trabajo. Por tal razón, deben fabricarse con aceros que tengan alta dureza a temperaturas

elevadas o bien que tengan una resistencia al efecto de ablandamiento por calentamiento. Esta propiedad se logra adicionando al acero ciertos elementos retardadores del efecto de las temperaturas del revenido, como son el cromo, vanadio, molibdeno, wolframio y cobalto.

- **Templabilidad:** A mayor penetración de temple, mayor es la resistencia mecánica de las piezas de grandes espesores y además es más profunda la resistencia al desgaste. En piezas grandes, en general, es importante que el efecto del temple llegue hasta el núcleo. La templabilidad depende de la composición química del acero, siendo los elementos a los que más comúnmente se recurre para aumentar la profundidad de temple el manganeso, cromo, níquel y molibdeno. Otros factores metalúrgicos relacionados con el proceso de elaboración del acero, en particular su desoxidación, también tienen influencia sobre la templabilidad.
- **Resistencia al choque térmico:** Los aceros pueden fisurarse al recibir cambios bruscos de temperatura sea durante su temple o en el transcurso de su utilización. La resistencia al choque térmico está íntimamente relacionada a su tenacidad, conductividad, dilatación térmica y resistencia a la tracción. Las fisuras se producen cuando las tensiones internas ocasionadas por la dilatación o contracción térmica superan su resistencia a la tracción. Es muy importante el diseño y la calidad superficial de las herramientas, pues defectos superficiales o cambios bruscos de su forma pueden producir concentraciones de tensiones muy elevadas.
- **Susceptibilidad a la descarburación:** Los aceros que tienen altos índices de susceptibilidad a la descarburación, es decir, la facilidad para disminuir el contenido en carbono de su superficie, de alguna manera deben ser protegidos durante el ciclo de calentamiento.

### 3.2.2. **ELEMENTOS ALEANTES**

La composición química varía según el tipo de acero y puede ser modificada dentro de unos intervalos determinados en función del uso que se le dará al material, adicionando o reduciendo la cantidad de los diferentes elementos presentes en su estructura hasta conseguir las propiedades buscadas del acero final. La influencia que tienen los elementos de aleación más importantes en los aceros de herramientas se detallan a continuación<sup>36</sup>:

- **Manganeso:** El manganeso aparece prácticamente en todos los aceros debido, principalmente, a que se añade como elemento de adición para neutralizar la perniciosa influencia del azufre y del oxígeno que siempre suelen contener los aceros cuando se encuentran en estado líquido en los hornos durante el proceso de fabricación. El manganeso actúa también como desoxidante y evita, en parte, que en la solidificación del acero se desprendan gases que den lugar a la formación de porosidades perjudiciales en el material. Se usa también como elemento de aleación ya que al aumentar el porcentaje de manganeso, se aumenta ligeramente su resistencia y se mejora su templabilidad, siendo interesante destacar que el manganeso es un elemento de aleación relativamente barato.
- **Vanadio:** Provoca la formación de carburos MC, muy duros y estables. Aumenta la resistencia al desgaste y, en menor medida, la dureza en caliente. Permite el afino de grano y disminuye la templabilidad del acero. También es un elemento fuertemente desoxidante. Inicialmente se utilizó por su capacidad de reducir los niveles de nitrógeno en las piezas obtenidas por moldeo pero, con el tiempo se descubrió que aumentaba la eficiencia de corte de las herramientas fabricadas por aceros rápidos.

- **Cromo:** Es uno de los elementos especiales más empleados para la fabricación de aceros aleados, usándose indistintamente en los aceros de construcción, en los de herramientas, en los inoxidable y en los de resistencia en caliente. Su principal efecto es la capacidad de reducir la oxidación, de ahí que tenga mucha más presencia en los aceros inoxidable que en el los de herramientas. Además mejora el endurecimiento secundario por precipitación de carburos durante el revenido, disminuye los cambios dimensionales durante los tratamientos térmicos, mejora la templabilidad, etc. En los aceros de herramientas siempre está presente en concentraciones que varían entre 3 y 5%. Cantidades superiores estabilizan la ferrita, lo cual supondría un descenso acusado en la dureza de la matriz.
- **Wolframio:** es un elemento muy utilizado para la fabricación de aceros para herramientas empleándose especialmente en los aceros para herramientas de corte y para trabajos en caliente. Forma carburos  $M_6C$  que posibilitan aumentar la dureza a elevadas temperaturas y evitan que se desafilen o ablanden las herramientas, aunque lleguen a calentarse a 500 ó 600°C. También se usa para la fabricación de aceros para imanes.
- **Molibdeno:** Este elemento mejora la resistencia y templabilidad de los aceros. Añadiendo pequeñas cantidades a los aceros cromo-níquel se disminuye o elimina la fragilización que se presenta cuando estos aceros son revenidos a temperaturas de 450 a 550°C. Igualmente aumenta la resistencia de los aceros en caliente y reemplaza al wolframio en la fabricación de aceros rápidos, pudiendo emplear para las mismas aplicaciones aproximadamente una parte de molibdeno por cada dos de wolframio. Por otra parte reseñar que pequeñas adiciones de molibdeno en aceros de herramientas mejoran la densificación durante la sinterización en vacío.
- **Cobalto:** Se emplea casi exclusivamente en los aceros rápidos de más alta calidad. Este elemento, al ser incorporado a los aceros, se combina con la ferrita aumentando su dureza y resistencia. En los aceros al wolframio facilita el mantenimiento de la dureza y aumenta la eficiencia en el corte de las herramientas a trabajando elevada temperatura.
- **Níquel:** Se trata de un elemento de extraordinaria importancia en la fabricación de aceros resistentes a altas temperaturas. Una de las ventajas más importantes que acarrea el empleo del níquel es evitar el crecimiento del grano en tratamientos térmicos, lo que sirve para conseguir con ellos una gran tenacidad. Los aceros al níquel sometidos a temperaturas demasiado elevadas, manifiestan después del temple y del revenido una muy buena tenacidad. Otros aspectos destacables son el aumento del límite elástico y de la resistencia a fatiga del acero.
- **Silicio:** Este elemento aparece en todos los aceros, al igual que el manganeso, se añade intencionalmente durante el proceso de fabricación. Se emplea como elemento desoxidante complementario del manganeso con objeto de evitar que aparezcan en el acero poros y defectos internos. Entre otras características, su principal función es aumentar ligeramente la templabilidad y elevar sensiblemente el límite elástico y la resistencia a la fatiga de los aceros sin reducir su tenacidad.
- **Carbono:** es el elemento aleante más importante y, por ello, es el más controlado en la composición del acero. Su contenido debe estar muy controlado, generalmente se fija dentro de límites muy estrechos ya que pequeñas variaciones pueden producir grandes cambios en las propiedades mecánicas finales. un incremento del contenido de carbono aumenta la formación de carburos por lo que se aumentan la dureza y la resistencia a la abrasión y al desgaste. Sin embargo, la ductilidad, la tenacidad y la soldabilidad se ven disminuidas.

Así, la serie denominada T (aceros de corte rápido al wolframio) contiene entre 12 y 20% de wolframio además de cromo, vanadio y cobalto. La serie M (aceros al molibdeno) contiene, aproximadamente, entre el 3,5 y el 10% de molibdeno, además de vanadio, cromo, wolframio y cobalto. Todos ellos presentan alrededor de un 4% de cromo mientras que el contenido en carbono y vanadio varía.

En función de su contenido en carbono, se encuentran diferentes aplicaciones para los aceros de herramientas. Los de menor contenido en carbono (0,6 – 0,75 %C), que poseen una menor dureza y una mayor tenacidad, se utilizan para piezas de máquinas, cinceles, tornillos o similares, en los que se requiere una tenacidad y resiliencia considerables. Cuando el carbono aumenta hasta el 1,15% se utiliza en herramientas que necesiten un equilibrio entre tenacidad y resistencia al desgaste, como brocas, cuchillas y cizallas. Los aceros de mayor contenido en carbono se aplican en herramientas que necesiten alta dureza y tenacidad moderada<sup>38</sup>.

### **3.3. ACEROS INOXIDABLES**

Los aceros inoxidable se conocen desde principios de este siglo y se han implantado en multitud de industrias de forma masiva. La cualidad fundamental que los hace tan atractivos para una gran cantidad de aplicaciones es su resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión de estos materiales reside en la utilización de cromo, que proporciona al material una capa pasiva estable en medios oxidantes.

#### **3.3.1. TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES**

Se distinguen cuatro familias de aceros inoxidable en función de su estructura cristalina: ferríticos, austeníticos, austeno-ferríticos o dúplex y, por último, martensíticos. La estructura preferida de los aceros inoxidable usados a alta temperatura es la estructura austenítica, ya que tiene menos problemas de fluencia a alta temperatura y muchas aleaciones resistentes a la oxidación tienen esta estructura<sup>37</sup>.

Respecto a los aceros inoxidable austeníticos, es decir, los implicados en el presente estudio. Son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, se obtienen agregando níquel a la aleación, por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita y de aquí adquieren el nombre. El contenido de Cromo varía de 16 a 28%, el de Níquel de 3,5 a 22% y el de Molibdeno 1,5 a 6%. Además se les pueden añadir otros elementos de aleación presentes en su composición en menor medida.

Existen varios tipos de aceros austeníticos y su composición varía bastante, por lo que se pueden utilizar en aplicaciones muy diversas<sup>37</sup>:

- **AISI 304**: Acero austenítico Cr-Ni básico, con un 18% de cromo y 8% de níquel y un contenido variable de carbono entre 0,02-0,12%. Es el acero austenítico más utilizado convencionalmente.
- **AISI 316**: Similar al anterior adicionándole entre un 2-4% de molibdeno que mejora su resistencia a la corrosión acuosa. Al añadir molibdeno es necesario aumentar la cantidad de níquel para mantener la estructura austenítica, compensando el fuerte efecto alfégeno del molibdeno.
- **AISI 321, 347 y 348**: Son aceros estabilizados aleados con elementos de alto poder carburígeno (titanio y niobio) que evitan la sensibilización del acero, la cuál produce fenómenos de corrosión intergranular.

- **AISI 316L y 304L**: Tienen bajo contenido en carbono ( $< 0,12\%$ ), así que la formación de carburos no es posible, pero da lugar a propiedades mecánicas peores que la de los otros aceros. Para mejorarlas se adiciona hasta un  $0,18\%$  de nitrógeno. El acero austenítico 316L comercial es uno de los más utilizados.
- **AISI 301**: Este acero sufre transformación martensítica parcial al deformarse en frío.
- **AISI 308, 309, 310 y 314**: Poseen buena resistencia a la corrosión debido a su alto contenido en cromo y níquel.
- **AISI 303**: Se caracterizan por un alto contenido en azufre que aumenta su maquinabilidad.

Además de la característica serie AISI 300, se encuentra la serie AISI 200 en la que se reemplaza algo de níquel por nitrógeno. La principal diferencia en el comportamiento mecánico es que la resistencia a la fluencia de los aceros de la serie 200 es entre un 50 y un 100% mayor que la resistencia a la fluencia de los aceros de la serie 300. La resistencia a la tracción también es mayor, pero sólo en aproximadamente un 20%.

### **3.3.2. ELEMENTOS ALEANTES**

Según la proporción de los elementos aleantes presentes en la composición de los aceros inoxidables, las propiedades finales de los mismos serán diferentes. Seguidamente se expone la influencia que tienen los elementos de aleación más importantes en el comportamiento de los aceros inoxidables<sup>37</sup>.

- **Carbono**: Los aceros inoxidables tienen un bajo contenido en carbono, pero suficiente para mejorar su tenacidad y evitar la sensibilización del acero por precipitación de carburos.
- **Cromo**: Principal elemento de aleación de los aceros inoxidables, confiere al material una elevada resistencia a la corrosión.
- **Níquel**: Mejora la resistencia a la corrosión, modifica la estructura del acero y proporciona mejores condiciones de ductilidad, resistencia en caliente y soldabilidad. La estructura cúbica centrada en las caras es responsable del aumento de la tenacidad de los aceros inoxidables dúplex comparándoles a los aceros inoxidables ferríticos. Junto con el cromo, es uno de los principales elementos de aleación de los aceros inoxidables.
- **Silicio**: Aumenta la resistencia de los aceros frente al oxígeno, al aire y los gases oxidantes calientes. Se utiliza por lo tanto en aleaciones resistentes al calor.
- **Aluminio**: Tiene una gran apetencia por el oxígeno. Si se encuentra junto con el níquel y el titanio, puede formar intermetálicos que provocan endurecimiento estructural.
- **Molibdeno**: Favorece la resistencia mecánica en caliente de los aceros austeníticos y mejora la resistencia a corrosión en medios ácidos reductores y cloruros.
- **Manganeso**: Aumenta la estabilidad de la austenita tras el proceso de enfriamiento.
- **Wolframio**: Mejora las propiedades mecánicas de los aceros austeníticos en caliente o en frío.

- **Nitrógeno**: Elemento que sustituye al níquel en los aceros austeníticos cuando se quiere reducir su coste. El nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros austeníticos y dúplex, además es el elemento más eficaz para el endurecimiento por solución sólida. La tenacidad también aumenta con la adición de nitrógeno. Su comportamiento es similar al del carbono en los aceros al cromo o al cromo-níquel.
- **Titanio y niobio**: Se adicionan a los aceros austeníticos para evitar la precipitación de carburos de cromo durante los enfriamientos lentos o los calentamientos de larga duración a temperaturas mayores de 700 °C. Así se evita que se produzca una disminución del cromo con la consecuente disminución de su resistencia a la corrosión.
- **Fósforo, azufre y selenio**: Facilitan el mecanizado y permiten obtener aceros inoxidable de buena maquinabilidad.

### **3.3.3. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES**

Las principales propiedades de los aceros inoxidables austeníticos, derivados de su microestructura austenítica, son su comportamiento no magnético y su elevada tenacidad a bajas temperaturas. Tienen mejor resistencia a la corrosión que los ferríticos. Sin embargo, tienen la desventaja de que su resistencia a tracción es menor. Además, su estructura monofásica imposibilita su endurecimiento mediante tratamiento térmico, siendo posible endurecerlos únicamente mediante disolución sólida y deformación en frío.

Su resistencia a la oxidación atmosférica, al agua, al vapor y a algunos productos químicos, es superior a la de los aceros ferríticos y martensíticos. La adición de molibdeno mejora su resistencia a la corrosión<sup>37, 38</sup>.

La principal limitación de los aceros inoxidables austeníticos es la sensibilización. Al ser soldado, en la zona afectada por el calor, puede aparecer un fenómeno de corrosión intergranular muy severo que produce el fallo de la pieza. Esto es debido a que a temperaturas entre 540 y 730 °C se produce la precipitación de carburos de cromo. Esta precipitación se produce mayoritariamente en los bordes de grano, provocando el empobrecimiento en cromo de las zonas próximas a los mismos y quedando, de este modo, sensibles a los fenómenos de corrosión. Para eliminar la sensibilización hay que solubilizar los carburos de cromo a temperaturas superiores a 1100 °C y enfriarlos a continuación rápidamente para evitar los precipitados de carburos. También se puede evitar la sensibilización con aceros de muy bajo contenido en carbono (por debajo del 0,03 %, lo que se denomina con la letra L), que impida la formación de carburos, o bien, aleando fuertemente con elementos carburígenos como el titanio o el niobio para favorecer el precipitado de sus carburos y no los de cromo. Este último tipo de aceros inoxidables recibe el nombre de aceros estabilizados<sup>37, 38</sup>.

Ante las propiedades que presentan estos aceros, destacar que los aceros inoxidables austeníticos son los más comercializados, constituyen entre el 65 y el 70% de la producción total de aceros inoxidables<sup>37</sup>, de ahí uno de los motivos por los que han sido seleccionados para su utilización en este proyecto.

*CAPÍTULO 4*  
*PROCESO*  
*EXPERIMENTAL*

---



## *CAPÍTULO 4*

### *PROCESO EXPERIMENTAL*

#### **4.1. MATERIALES**

Los materiales empleados experimentalmente fueron, por una parte, polvos de acero y, por otra, un sistema ligante multicomponente. El mezclado adecuado y homogéneo de ambos componentes en diferentes proporciones permitió la fabricación de diversos “feedstocks” objeto de la investigación.

##### **4.1.1. POLVOS DE ACERO**

La realización de este Proyecto Fin de Carrera se ha llevado a cabo utilizando dos tipos distintos de polvos metálicos, polvos de acero T15 (acero de herramientas al Tungsteno) y de acero 316L (acero inoxidable austenítico). Ambos polvos fueron suministrados por la empresa “Sandvik Osprey Ltd.” y los motivos de su selección fueron, principalmente, la amplia gama de aplicaciones comerciales que requerían ser fabricadas con estos materiales mediante la tecnología MIM<sup>33</sup>. Por otra parte, resulta sencilla la adquisición de los mismos a un coste bastante competente como consecuencia de la gran cantidad de empresas que los comercializan tanto a nivel industrial como particular. En nuestro caso en concreto, este aspecto se ha valorado positivamente debido a la estrecha colaboración por parte de la empresa proveedora de los mismos con el departamento responsable de este proyecto.

El hecho de utilizar dos aceros distintos nos permite hacer una comparativa del proceso de producción que permita seleccionar el polvo más adecuado, intentando de esta manera alcanzar un producto de mayor calidad mediante un proceso eficaz y económico.

La denominación “T15” y “316L” que reciben estos aceros se corresponde con la norma americana AISI (American Iron and Steel Institute) aunque existen otras muchas designaciones equivalentes para estos dos tipos de aceros.

El acero T15 es un acero rápido de herramientas al wolframio (tungsteno). Este tipo de aceros reciben su nombre por la buena predisposición que presentan para mecanizar materiales a altas velocidades de corte, aunque también son utilizados para aplicaciones que requieran dureza a alta temperatura y elevada resistencia al choque y al desgaste<sup>36</sup>. Son empleados frecuentemente en la tecnología MIM cuando se pretende obtener aceros de herramientas de gran calidad debido a que esta técnica permite desarrollar una distribución de carburos más uniforme y posibilita la combinación de materiales imposibles de mezclar mediante otros métodos. Por el contrario, presentan el inconveniente de poder ser oxidados sin demasiada dificultad. Este hecho resulta de gran importancia en el procesado de moldeo por inyección, sobre todo, durante la etapa de eliminación del ligante en las que las piezas podrían oxidarse, especialmente al realizar un “debinding con disolvente”<sup>34</sup>.

En el caso del acero 316L, se trata de un acero inoxidable austenítico. Es el acero más utilizado en la fabricación industrial de piezas pulvimetalúrgicas de acero inoxidable debido a su elevada resistencia a la corrosión y a sus buenas propiedades físicas<sup>38</sup>. Además, es especialmente resistente al ataque de soluciones que contengan iones cloruro. Como consecuencia de estas propiedades es utilizado en numerosas áreas entre las que cabe destacar la industria química, petroquímica, alimenticia y farmacéutica, así como la fabricación de numerosos utensilios domésticos<sup>33</sup>.

En cuanto al modo de fabricación, tanto los polvos de acero T15 como los de acero 316L han sido obtenidos por el método de atomización por gas. Esta técnica es la más adecuada en la fabricación de polvos metálicos que tienen por objetivo ser utilizados en MIM, ya que se obtiene una morfología esférica y un tamaño de partícula pequeño (menor a 22  $\mu\text{m}$ ). Esto posibilita que tengan buenas propiedades de flujo para el llenado adecuado del molde además de favorecer la sinterización y disminuir los tiempos requeridos por la misma<sup>13</sup>.

Para los aceros T15 y 316L utilizados en el presente estudio, se puede observar en la tabla 4.1 cada uno de los elementos presentes en su composición, así como el porcentaje en peso de cada uno de ellos.

ELEMENTO	ACERO T15 PESO (%)	ACERO 316L PESO (%)
C	1,50-1,60	0,03
Mn	0,15-0,40	2,00
Si	0,15-0,40	1,00
Cr	3,75-5,00	16,0-18,0
Ni	0,3	10,0-14,0
Mo	1,00	2,0-3,0
W	11,75-13,00	-
V	4,50-5,25	-
Co	4,75-5,25	-
Cu	0,25	-
P	0,03	0,045
S	0,03	0,03

**Tabla 4.1:** Composición química de los aceros AISI T15 y AISI 316L.

#### 4.1.2. COMPONENTES DEL SISTEMA LIGANTE

Tal y como se ha expuesto con anterioridad, existen diversos tipos de sistemas ligantes. La naturaleza de dicho ligante será determinada en función de factores como la miscibilidad con el polvo que se desea utilizar, la viscosidad necesaria para poder ser inyectado o el tipo de eliminación del ligante que se va a emplear.

Para el proceso desarrollado durante el presente estudio se han utilizado varios sistemas ligantes, todos ellos de origen termoplástico y formados por diferentes componentes debido a que, de esta manera, su extracción se produce gradualmente, lo que permite evitar considerablemente la aparición de defectos durante la etapa de eliminación obteniendo así piezas de mayor calidad<sup>39</sup>.

En todo sistema ligante suele haber un componente mayoritario que representa el soporte de la pieza y le confiere estabilidad y resistencia durante todas las fases previas a la eliminación. Además de cumplir estas propiedades se quiso utilizar, como componente principal, un derivado natural con el fin de que la contaminación al medio ambiente durante la etapa de eliminación del mismo sea mínima. Los componentes secundarios mejoran las propiedades de flujo de la mezcla y pueden ser eliminados durante las primeras fases de la etapa de eliminación. También se emplean pequeñas cantidades de agentes de acoplamiento o lubricantes que actúan mejorando la interacción del ligante con el polvo y disminuyen la fricción de la mezcla con las paredes del equipo de trabajo<sup>39</sup>. En base a estas directrices se fabricó el sistema ligante con los componentes que se detallan.

- **Acetato-butirato de celulosa (CAB)**: se decidió utilizar como componente principal un éster mixto como es el acetato-butirato de celulosa, suministrado por la compañía "Sigma-Aldrich". A pesar de haber sopesado la posibilidad de utilizar el acetato de celulosa (CA) en su lugar, finalmente se desestimó esta opción ya que el acetato-butirato de celulosa posee varias ventajas entre las que se incluyen una menor absorción de la humedad, mayor solubilidad y compatibilidad con los plastificantes, mayor resistencia al impacto y una estabilidad dimensional excelente. Su contenido es de 13% acetilo y 37% butirilo y las propiedades de resistencia a la intemperie son superiores a las de los restantes ésteres de celulosa<sup>40</sup>. Otro aspecto importante que hizo decantarnos por este componente fue el hecho de que se trata de un derivado de la celulosa (natural) y no del petróleo (artificial) buscando así obtener un proceso respetuoso con el medio ambiente.

Este constituyente tiene como función aportar a la mezcla polvo-ligante las propiedades mecánicas necesarias para que, una vez moldeado, el componente sea capaz de mantener la forma a través de las etapas restantes del proceso. Cabe destacar que ha sido especialmente desarrollado para procesos de moldeo por inyección y puede ser susceptible a la eliminación térmica y/o catalítica<sup>40</sup>.

- **Polietilenglicol (PEG)**: utilizado como segundo constituyente principal del sistema y suministrado también por "Sigma-Aldrich". Es un poliéter soluble en agua y en muchos disolventes orgánicos (posible eliminación con agua disminuyendo la contaminación). Es biodegradable, biocompatible y no tóxico y puede ser recuperado y reciclado de la disolución por extracción o destilación directa. Su misión principal fue reducir la viscosidad de la mezcla, mejorando el moldeo de la misma, y permitir la incorporación de una mayor cantidad de polvo al sistema<sup>41</sup>.
- **Glicerina**: Junto al PEG, se empleó como componente secundario glicerina para ayudar a mejorar las propiedades de flujo de la mezcla. En este caso la entidad suministradora fue "Panreac Química S.A.". Se trata de un compuesto que no es tóxico ni irritante, es biodegradable y reciclable y presenta una

serie de propiedades físicas y químicas que pueden convertirlo en un disolvente alternativo a los disolventes orgánicos convencionales. Se caracteriza por su alto punto de ebullición, escasa presión de vapor y elevada capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos. Otro hecho destacable es que puede ser eliminada con facilidad durante las primeras fases de la etapa de eliminación<sup>42</sup>.

- **Ácido esteárico:** Presente en menor proporción, se utilizó ácido esteárico como agente surfactante. Su misión es mejorar la interacción entre el polvo y el sistema ligante. Reduce la tensión superficial entre ambos mejorando la mojabilidad<sup>43</sup>. La empresa suministradora del mismo fue "Panreac Química S.A.".
- **Poliétileno de alta densidad:** Por último, se utilizó HDPE en la fabricación de los dos últimos ligantes. Tiene como función aportar a la mezcla polvo-ligante las propiedades mecánicas necesarias para que, una vez moldeado, el componente sea capaz de mantener la forma a través de las etapas restantes del proceso. Otro aspecto destacable es la posibilidad de una eliminación catalítica del mismo. La empresa suministradora del mismo fue "Panreac Química S.A.".

En la tabla 4.2 se muestran algunas características principales de los constituyentes utilizados en la fabricación del sistema ligante<sup>40, 41, 42, 43</sup>.

Propiedad	CAB	PEG	Glicerina	AE	HDPE
Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
T. fusión (°C)	150-170	(-15)-(+5)	15-20	65-75	130-135
T. ebullición (°C)	210	250	290	310	310
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,2431	1,2177	1,2610	0,9600	0,9550
Intervalo degradación	190-350	171-360	160-350	180-350	340-530

**Tabla 4.2:** Características más importantes de los componentes del sistema ligante.

## 4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento seguido en la ejecución de este trabajo de investigación basado en el moldeo por inyección de metales (MIM) consta de varias etapas, tal y como se muestra en la figura 4.1. Cada una de las cuales requieren ser analizadas con el fin de garantizar que se cumplen los requisitos necesarios para que la totalidad del proceso se efectúe correctamente y resulte viable a nivel económico y productivo.

En primer lugar es necesario seleccionar las materias primas como son el polvo metálico y los distintos materiales que constituirán el sistema ligante. Una vez elegidos todos los materiales a utilizar se elaborarán varios sistemas ligantes que serán caracterizados independientemente con el objetivo de optimizar el sistema ligante y, optar así, por el que ofrezca tanto una mejor interacción con el polvo a la hora de producir el feedstock como unas propiedades adecuadas para poder ser moldeado en la etapa de inyección.

Seguidamente se procederá al mezclado del ligante con los polvos metálicos para obtener el feedstock correspondiente del que se realizará una evaluación de la carga crítica y óptima de polvo que posibilite la inyección. La caracterización correcta de la mezcla obtenida es una tarea muy importante antes de comenzar la producción, ya que va a indicar si dicho material posee las características adecuadas para poder ser moldeado.

Una vez que se determina que el feedstock es susceptible de ser inyectado se comienza la producción, llega la hora de optimizar cada una de las etapas que componen el proceso (moldeo por inyección, eliminación del ligante y sinterización) teniendo en cuenta que todas están relacionadas entre sí. El proceso completo se puede dividir en ocho etapas principales.

1. Selección del polvo metálico.
2. Selección componentes sistema ligante.
3. Elaboración y optimización del sistema ligante.
4. Mezclado del polvo metálico y el sistema ligante optimizado para obtener los diferentes feedstocks (según proporción de cada uno).
5. Evaluación de los diferentes feedstocks y selección del más conveniente.
6. Inyección y moldeo de las piezas.
7. Eliminación del sistema ligante.
8. Sinterización y obtención de las piezas finales.

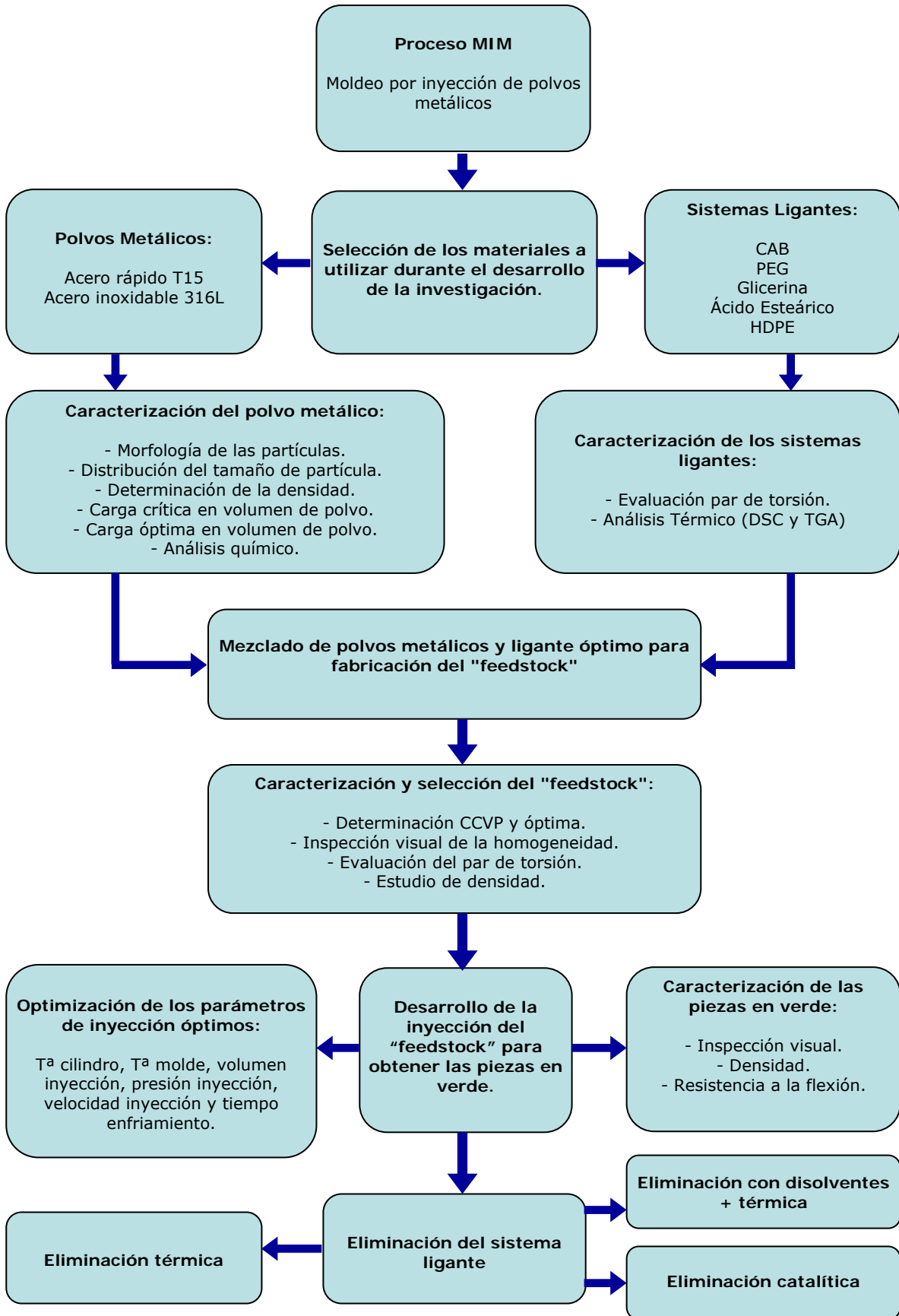


Figura 4.1: Esquema del procedimiento experimental seguido.

#### **4.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO METÁLICO**

Durante la caracterización de los polvos de acero T15 y 316L es necesario hacer un análisis de la forma y tamaño de las partículas, determinar los diferentes tipos de densidades y, por último, conocer la composición química real de los polvos para conocer si se dan las circunstancias idóneas que posibilitan la utilización de ambos polvos en el procesado de MIM.

##### **4.2.1.1. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS**

Para conocer con exactitud la morfología de las partículas de los polvos de acero no es suficiente con la resolución que nos podría ofrecer un microscopio óptico sino que es necesario utilizar un equipo de mayor precisión. Por este motivo se utilizará la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) que permite el análisis de superficies y la observación de las partículas suministrando información de relieve, textura, tamaño, forma de grano y composición química (EDS) de las muestras de polvo. En comparación con el microscopio óptico convencional esta técnica se diferencia, además de en la precisión de alcance, en que la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes vidrio por unas electromagnéticas y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie<sup>1</sup>.

En concreto, el equipo empleado experimentalmente para determinar la morfología y el tamaño de las partículas de los dos tipos de polvo fue un microscopio electrónico de barrido marca Philips y modelo XL30, dotado con espectroscopia de energía dispersada (EDS) para el análisis químico de áreas locales y con un detector de electrones retrodispersados (BSE) basado en la emisión de una señal que depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se manifiestan con distinta intensidad aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas.

Respecto al funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se puede describir de la siguiente manera. La muestra es recubierta con una capa delgada de un material metálico para darle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con un haz de electrones acelerados con una energía de entre 5 y 30 KeV que viajan a través de un sistema al vacío. Un detector mide la cantidad de electrones enviados siendo mayor la intensidad a mayor número de electrones de la zona de muestra, pudiéndose mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de televisión o una imagen digital.

##### **4.2.1.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Para determinar experimentalmente la distribución del tamaño de partícula de los dos polvos de acero (T15 y 316L) se ha utilizado un analizador láser de la marca MALVERN modelo Mastersizer 2000.

El funcionamiento del equipo para la determinación del tamaño de partícula se basa en la difracción láser utilizando el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas. Las partículas expuestas a un rayo láser paralelo desvían la luz con un ángulo sólido fijo que depende del diámetro de las partículas. Una lente concentra la luz dispersada en los anillos de un sensor montado en el plano focal de la lente. La luz no difractada converge en el punto focal del eje óptico. La distribución de la intensidad de la luz dispersada puede utilizarse para calcular la distribución del tamaño de partícula del colectivo de las partículas, pero para ello es necesario emplear cierta matemática de gran complejidad. Se obtiene como resultado, un diámetro de partícula que corresponde a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente. Se

mide el promedio volumétrico de diámetros y la distribución del tamaño de partícula resultante es una distribución en función del volumen<sup>44</sup>.

#### 4.2.1.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

Existen diferentes valores representativos de densidad para caracterizar un polvo metálico en la tecnología MIM. Nos centraremos en determinar el valor de tres densidades concretas como son la densidad real, la aparente y la de polvo vibrado (vibrada).

##### A) DENSIDAD REAL

Para medir los valores de densidad real de los dos polvos se utilizó un picnómetro de helio modelo Micromeritics Accupyc 1330. Este aparato permite determinar la densidad real de una muestra, sin tener en cuenta el volumen ocupado por la porosidad interna cerrada o la porosidad abierta.

Su principio de funcionamiento se basa en la introducción de una muestra de polvo de masa conocida en una celda de volumen también conocido. Se introduce entonces en la celda helio a sobrepresión obligando al gas a ocupar todo el volumen de la celda no completado por la muestra. De esta forma y dado que el volumen de la celda es conocido se puede determinar el volumen real ocupado por la muestra y, unido a la medida de masa conocida, posibilita determinar la densidad real del material.

##### B) DENSIDAD APARENTE

El valor de la densidad aparente de un polvo se corresponde con el obtenido de la relación que existe entre la masa del polvo y el volumen aparente que ocupa éste cuando es vertido en el interior de un recipiente sin aplicación de presión o cualquier otro factor que ayude a aumentar el empaquetamiento del mismo (ver ec. 4.1). De esta forma se puede asegurar que la densidad aparente depende, en gran medida, de la capacidad de empaquetamiento de las partículas. El volumen aparente mencionado incluye las burbujas de aire y los huecos existentes entre las partículas<sup>6</sup>.

$$\text{densidad aparente} = \frac{\text{masa polvo (g)}}{\text{Volumen aparente (cm}^3\text{)}} \quad (\text{ec. 4.1})$$

El aparato utilizado experimentalmente para determinar la densidad aparente de los polvos de acero T15 y 316L es un Flujómetro Hall (representado en la figura 4.2). El procedimiento seguido es el siguiente<sup>45</sup>: en primer lugar, se efectúa el llenado con el polvo correspondiente procedente de una cavidad dispuesta de un orificio en su parte inferior, a través del cual, se deja fluir el polvo libremente hasta completar el volumen de un recipiente de 25 cm<sup>3</sup> situado bajo dicho orificio. Para ello fue necesario ayudar al polvo a atravesar el orificio mediante un fino alambre metálico ya que, debido a su tamaño de partícula tan pequeño se producía la aglomeración del mismo y no era capaz de fluir únicamente por el efecto de la gravedad. Después es necesario enrasar la muestra, sin ejercer ningún tipo de presión, para que no haya un exceso de volumen de polvo. Una vez enrasado se pesa el recipiente que, al haber sido tarado anteriormente, nos permite conocer la masa de polvo y así determinar la densidad aparente mediante la ec. 4.1.



Este mismo procedimiento se repitió tres veces con el fin de obtener un valor medio de este parámetro y disminuir así los efectos derivados de los errores experimentales que se hayan podido cometer al realizar las mediciones.



**Figura 4.2:** Flujómetro Hall utilizado para medir experimentalmente la densidad aparente de los polvos metálicos.

Finalmente, con este valor y el obtenido anteriormente para la densidad con el picnómetro de helio se calculó la capacidad de empaquetamiento de ambos polvos utilizando la expresión:

$$\text{Empaquetamiento (\%)} = \frac{\text{densidad aparente}}{\text{densidad real}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 4.2})$$

### C) DENSIDAD VIBRADA

En este caso, la densidad vibrada o densidad de polvo vibrado se corresponde con el valor obtenido de la relación existente entre la masa de polvo y el volumen que éste ocupa tras ser sometido a vibraciones durante un tiempo determinado sin aplicar presión, conocido como volumen vibrado<sup>1</sup> (ec. 4.3).

$$\text{densidad vibrada} = \frac{\text{masa polvo (g)}}{\text{Volumen vibrado (cm}^3\text{)}} \quad (\text{ec. 4.3})$$

El procedimiento experimental consiste en llenar una probeta con un volumen de 40 cm<sup>3</sup> de polvo sin aplicar ninguna presión sobre el mismo. A continuación, se pesa dicha probeta (previamente tarada) para obtener la masa de polvo que contiene. Y, por último, se adhiere a una tamizadora con una brida y se somete a vibraciones durante 45 minutos tras los cuales se mide el volumen de polvo final<sup>46</sup>. Este método de ensayo se realizó tres veces para cada uno de los polvos con el fin de obtener una densidad vibrada promedio.

Este parámetro, unido al valor de la densidad real de los polvos obtenida mediante el picnómetro de helio, nos permitió calcular la capacidad de compactación de las partículas usando la siguiente ecuación:

$$\text{Compactación (\%)} = \frac{\text{densidad vibrada}}{\text{densidad real}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 4.4})$$

#### 4.2.1.4. ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico realizado se basa específicamente en la determinación de la cantidad de carbono, azufre, oxígeno y nitrógeno presente en los polvos de acero empleados. Es evidente la importancia que tienen estos elementos en la composición que presentan los aceros, ya que, de su cantidad dependerán las propiedades finales de los mismos. Tanto el carbono como el nitrógeno actúan sobre la dureza y resistencia del acero en general a través de influir sobre la presencia de determinados microconstituyentes. En cambio el oxígeno y el azufre, están asociados al control del tipo de inclusiones y también del control de los elementos de aleación.

Los equipos utilizados experimentalmente en las mediciones son un equipo LECO modelo CS-200 para el análisis del contenido en carbono y un equipo LECO modelo TC-500 para el oxígeno.

##### A) LECO C/S MODELO CS-200

Es un equipo que utiliza un horno de inducción y que mide los contenidos de carbono y azufre en una muestra por absorción infrarroja. Primero se pesa aproximadamente medio gramo de la muestra de polvo con una balanza y se introduce junto con un fundente dentro del crisol. Este último se introduce en el equipo y se pulsa el botón de análisis, momento en el que se cierra automáticamente el horno y se purga la cámara de combustión con oxígeno para eliminar los gases atmosféricos residuales. Después de la purga, se restaura el flujo de oxígeno en la cámara y el horno de inducción se pone en marcha. Los elementos inductivos de la muestra y del acelerador (el fundente) se unen con el campo de alta frecuencia del horno. El carbono de la muestra se combina con el oxígeno para formar monóxido de carbono y dióxido de carbono. Por último, mediante una célula infrarroja que detecta los productos de combustión se mide la cantidad de carbono en la muestra. Los resultados obtenidos se pueden visualizar en la pantalla de un ordenador conectado al equipo.

##### B) LECO O/N MODELO TC-500

Es un equipo que determina el contenido de oxígeno y de nitrógeno de una muestra. El oxígeno se mide por detección infrarroja y el nitrógeno se mide por conductividad térmica en una célula TC. Inicialmente se pesan 0,3 gramos de muestra aproximadamente y se introducen en la cámara de carga. El análisis comienza colocando un crisol de grafito vacío sobre un electrodo, entonces se pulsa el botón de carga para introducir el crisol dentro del equipo. A continuación, se purga la atmósfera utilizando helio. Altas corrientes eléctricas pasan a través del crisol generando calor, lo que permite eliminar los gases atrapados en el crisol. En el siguiente paso la muestra es introducida en el crisol desde la cámara de carga. Después, se hace pasar una corriente eléctrica elevada a través del crisol para conducir los gases fuera de la muestra. Por último, se aplica una corriente más baja para que no se eliminen los gases de nuevo. El oxígeno que se libera de la muestra se combina con el carbono del crisol para formar monóxido de carbono y dióxido de carbono en pequeñas cantidades. Una célula infrarroja detecta entonces estos productos y se calcula el contenido de oxígeno que se visualiza en la pantalla del ordenador conectado al equipo.

#### 4.2.2. OBTENCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES

Durante el proceso experimental se fabricaron diferentes sistemas ligantes multicomponentes con el fin de determinar las combinaciones que presentaban mejores características para ser utilizadas en el procesado MIM.

Recordando lo expuesto con anterioridad, como componente principal del sistema ligante se empleó un polímero termoplástico, acetato butirato de celulosa (CAB). Este constituyente tiene como función aportar a la mezcla polvo-ligante las propiedades mecánicas necesarias para que, una vez moldeado, el componente sea capaz de mantener la forma a través de las etapas restantes del proceso. Además, al tratarse de un derivado celulósico se pretende que en la etapa de eliminación del sistema ligante se reduzca considerablemente la contaminación en comparación con otros termoplásticos derivados del petróleo. Como segundo constituyente se utilizó el poliéter polietilenglicol (PEG), resaltando entre sus propiedades el carácter biodegradable y no tóxico que posee y el cuál permite igualmente una etapa de eliminación menos contaminante. Otros componentes utilizados fueron la glicerina para mejorar el mezclado dada su elevada capacidad para disolver compuestos orgánico e inorgánicos y el ácido esteárico como agente surfactante que ayudó a mejorar el mojado de la superficie del polvo por el sistema ligante, permitiendo una mejor cohesión entre ambos que se tradujo en una reducción importante de la viscosidad.

Una vez determinados los componentes del sistema ligante se procede a la fabricación del mismo. El equipo utilizado para realizar el mezclado de los componentes y obtener así los sistemas ligantes fue una mezcladora interna de la marca ThermoHaake modelo Haake Rheocord 252p (ver figura 4.3). Este equipo está constituido por dos rotores que giran en sentidos opuestos a una velocidad de entre 10 y 100 rpm seleccionada por el usuario según convenga. Dichos rotores se encuentran dentro de una cámara calefactada que puede alcanzar temperaturas de hasta 450°C y que posee una capacidad de 69 cm<sup>3</sup>. Debido a recomendaciones del fabricante la cámara se llenó hasta un 70% de su capacidad, es decir, hasta una capacidad de 48 cm<sup>3</sup>. El equipo está conectado a un ordenador, lo que permite observar el progreso de la mezcla mediante la monitorización del par de torsión requerido para alcanzar una mezcla homogénea. También posibilita determinar el tiempo y la temperatura necesarios para que el proceso de mezclado de los componentes sea más efectivo.



**Figura 4.3:** Mezcladora ThermoHaake modelo Haake Rheocord 252p utilizada.

El procedimiento experimental seguido en esta etapa comienza calculando la composición en peso necesaria de cada elemento (ver ecuación 4.5). Después se pondrá en funcionamiento el equipo bajo las condiciones determinadas por el usuario y, por último, una vez calculadas las cantidades exactas y pesadas en una

báscula de precisión se irán introduciendo en pequeñas proporciones en el interior de la mezcladora hasta completar los 48 cm<sup>3</sup>. Es conveniente alimentar la mezcladora poco a poco para que se produzca un mezclado más homogéneo.

Las condiciones de trabajo en las que se efectuaron las correspondientes mezclas se resumen en la tabla 4.3, mostrada a continuación. Se eligieron teniendo en cuenta que la temperatura de mezclado debía ser superior a la temperatura de fusión de los componentes del sistema ligante pero sin sobrepasar la temperatura de degradación de ninguno de ellos. Es preciso trabajar en las mismas condiciones, utilizando la misma velocidad de giro de los rotores y la misma temperatura para, posteriormente, poder realizar diversas comparaciones entre las mezclas en estudio según su composición.

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura (°C)	150
Tiempo máximo de mezclado (min)	30
Velocidad de giro (rpm)	40

**Tabla 4.3:** Parámetros de funcionamiento de la mezcladora.

Antes de calcular el peso de los componentes presentes en los ligantes es necesario conocer las densidades de cada uno de ellos que han sido facilitadas por los fabricantes y que se muestran a continuación.

ELEMENTO	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	FABRICANTE
CAB	1,243	Sigma Aldrich
PEG	1,217	Sigma Aldrich
GLI	1,261	Panreac Química S.A.
AE	0,960	Panreac Química S.A.
HDPE	0,955	Panreac Química S.A.

**Tabla 4.4:** Densidad de los componentes del sistema ligante según los fabricantes.

Conocidas las densidades de todos los elementos es posible obtener la composición en peso de cada uno de ellos en los diversos sistemas ligantes con la siguiente expresión:

$$Peso\ comp.(g) = \frac{densidad\ comp. (g/cm^3) \cdot vol. cámara (cm^3) \cdot vol. comp. (\%)}{100} \quad (ec. 4.5)$$

Indicar que durante el desarrollo del proceso experimental se decidió fabricar adicionalmente dos ligantes para su análisis en los que se incluyó un cierto porcentaje de polietileno de alta densidad (HDPE) en su composición con el fin de disminuir la cantidad de CAB al tratarse de un elemento algo más costoso económicamente que el HDPE.

Por último, se muestra en la tabla 4.5 un resumen de los sistemas ligantes obtenidos detallando la composición en peso (gramos) y el porcentaje en volumen (%) de los elementos que los componen.

LIGANTE	CONTENIDO	CAB	PEG	GLI	AE	HDPE
1	(% en Vol.)	70	19	10	1	0
	PESO (g)	41,765	11,100	6,053	0,461	0
2	(% en Vol.)	65	24	10	1	0
	PESO (g)	38,782	14,020	6,053	0,461	0
3	(% en Vol.)	80	9	10	1	0
	PESO (g)	47,731	5,257	6,053	0,461	0
4	(% en Vol.)	80	14	5	1	0
	PESO (g)	47,731	8,178	3,026	0,461	0
5	(% en Vol.)	65	29	5	1	0
	PESO (g)	38,782	16,940	3,026	0,461	0
6	(% en Vol.)	80	0	19	1	0
	PESO (g)	47,731	0	11,500	0,461	0
7	(% en Vol.)	80	19	0	1	0
	PESO (g)	47,731	11,100	0	0,461	0
8	(% en Vol.)	70	10	19	1	0
	PESO (g)	41,765	5,842	11,500	0,461	0
9	(% en Vol.)	65	15	19	1	0
	PESO (g)	38,782	8,762	11,500	0,461	0
10	(% en Vol.)	58,5	13,5	17,1	0,9	10
	PESO (g)	14,661	3,314	4,347	0,174	1,925
11	(% en Vol.)	52	12	15,2	0,8	20
	PESO (g)	13,032	2,940	3,860	0,150	3,850

**Tabla 4.5:** Composición de los sistemas ligantes fabricados.

### **4.2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES**

Con el objetivo de seleccionar el ligante más adecuado, para mezclarse con el polvo metálico y que pueda ser utilizado en la tecnología MIM exitosamente, se caracterizaron los sistemas ligantes obtenidos mediante el estudio del par de torsión y la realización de análisis térmicos como se describe a continuación.

#### **4.2.3.1. MEDIDAS DEL PAR DE TORSIÓN**

El equipo utilizado para la fabricación de los sistemas ligantes posibilita observar la evolución del mezclado de los diferentes elementos que los componen mediante el estudio del par de torsión. Este parámetro es proporcional a la viscosidad de la mezcla y aunque no proporciona su valor real, permite realizar comparaciones entre los diversos sistemas ligantes elaborados. Así, a menor par de torsión requerido menor será la viscosidad de la mezcla lo que posibilitará un mejor comportamiento del ligante a la hora de ser utilizado en MIM<sup>15</sup>.

Concretamente el par de torsión representa la fuerza que ejerce el motor para hacer girar los rotores durante el mezclado y se expresa en Newton por metro (N·m). Su valor alcanzado depende de dos parámetros fundamentales que son la velocidad de giro de los rotores y la temperatura empleada en el proceso. A mayor viscosidad de la mezcla, mayor es la resistencia que ésta opone al movimiento y, por tanto, el equipo necesita elevar el par de torsión para poder alcanzar la velocidad de giro de los rotores que se ha seleccionado. Si se aumenta la velocidad de giro de los mismos, el par de torsión que debe aplicar el equipo se hace mayor ya que el trabajo de mezclado aumenta. Por otra parte, cuando se eleva la temperatura la viscosidad de la mezcla se reduce, lo que hace disminuir el par de torsión y viceversa. Es conveniente obtener un par de torsión reducido que indica que la viscosidad de la mezcla es baja, ya que una viscosidad mayor implicaría que la etapa de inyección no se llevase a cabo satisfactoriamente debido a las dificultades del material para impulsarlo hasta el interior del molde.

#### **4.2.3.2. ANÁLISIS TÉRMICOS**

Otro aspecto importante es la evaluación del comportamiento del sistema ligante frente a la temperatura. Se efectuaron análisis Termogravimétricos (TGA) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con el fin de conocer el punto de fusión y el intervalo de temperaturas de degradación de los sistemas ligantes.

El análisis térmico realizado a cada uno de los sistemas ligantes permite caracterizarlos cuando son expuestos a calentamientos y enfriamientos controlados, ya que, tanto su composición química y/o su estructura cristalina experimentan cambios que quedan registrados en dicho análisis. Los principales parámetros que se quieren conocer mediante este estudio son el punto de fusión y el intervalo de temperaturas de degradación de cada uno de los materiales. Para ello, el equipo utilizado fue un analizador térmico simultáneo modelo STA 6000 de la marca Perkin Elmer. Con este equipo se realizaron tanto los Análisis Termogravimétricos (TGA) y los de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).



Figura 4.4: Analizador térmico Perkin Elmer STA 6000.

### A) CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica permite determinar las transformaciones que experimenta una muestra, en función del tiempo o de la temperatura, cuando la muestra es sometida a un programa de calentamiento bajo una atmósfera controlada. Consiste en medir la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física como, por ejemplo, un cambio de fase, el sistema registra un cambio de temperatura entre la referencia y la muestra ya que esta última permanece a temperatura constante durante el cambio de fase mientras que la referencia sigue aumentando de temperatura. Entonces será necesario que se transfiera calor a la muestra o, por el contrario, a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que la muestra absorba o desprenda calor dependerá de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Los intervalos de temperatura en los que se producen estas variaciones en el flujo de calor quedan registradas, pudiéndose determinar los intervalos de fusión y cristalización del material.

### B) ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica que posibilita estudiar los cambios de masa en función del tiempo, cuando la muestra se somete a un calentamiento bajo atmósfera controlada. El principal objetivo de este ensayo es conocer la temperatura a la que comienza a producirse la degradación térmica de los materiales que constituyen el sistema ligante. La velocidad de eliminación, dada por la pendiente de la curva obtenida en el ensayo, es otro factor a tener en cuenta ya que proporciona información acerca de las temperaturas en las que se pueden producir defectos sobre las piezas debido a una eliminación del sistema ligante, o de cualquiera de sus componentes, demasiado rápida.

Inicialmente el analizador termogravimétrico es programado desde una temperatura de partida hasta una final. Posteriormente mide los cambios de peso en la muestra que resultan de reacciones químicas, descomposiciones, desprendimientos de agua, oxidaciones, etc. Dispone de una microbalanza sumamente sensible y de un horno, que son sus dos componentes principales.

La microbalanza posee una gran precisión, es capaz de detectar cambios de peso de 0,1 microgramos y tiene una capacidad máxima de 130 miligramos. El diseño de "equilibrio nulo" de esta microbalanza utiliza un par motor servocontrolado para compensar los cambios de peso en el material de muestra. La cantidad de corriente necesaria para mantener el sistema en estado "nulo" es directamente proporcional al cambio de estado de la muestra.

El horno utilizado ofrece un rango de funcionamiento entre la temperatura ambiental y los 700°C. Además posibilita velocidades de calentamiento comprendidas dentro del intervalo de 0,1°C/min a 200°C/min, en incrementos de 0,1°C/min.

#### **4.2.4. SELECCIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES**

Una vez fabricados y caracterizados correctamente todos los sistemas ligantes se selecciona el más adecuado para mezclarlo con los polvos metálicos y así obtener el feedstock que posteriormente se utilizará en la producción de piezas mediante el procesado MIM. A la hora de seleccionar el sistema ligante idóneo se han tenido en cuenta diversas consideraciones entre las que cabe destacar que tenga una viscosidad adecuada para facilitar su inyección y, su buena miscibilidad y adhesión con el polvo metálico que permita lograr una mezcla homogénea.

Otro aspecto a tener en cuenta es que debe ser eliminado con posterioridad, durante la etapa de debinding. Este hecho da una elevada importancia a que la eliminación del mismo se pueda llevar a cabo de la forma más fácil posible. Así como que se produzca con los mínimos niveles de contaminación posibles, que se lleve a cabo en periodos cortos de tiempo y que no requiera un elevado esfuerzo económico.

Analizando los resultados obtenidos en el estudio de los diferentes sistemas ligantes y como adelanto a lo que se verá posteriormente en el capítulo "Resultados y Discusión", se seleccionaron dos sistemas ligantes para trabajar con ellos y fabricar junto a los polvos metálicos las mezclas experimentales. Dichos ligantes presentan la siguiente composición:

##### **Ligante 8**

- 70% Acetato butirato de celulosa (CAB)
- 10% Polietilenglicol (PEG)
- 19% Glicerina (GLI)
- 1% Ácido esteárico (AE)

##### **Ligante 9**

- 65% Acetato butirato de celulosa (CAB)
- 15% Polietilenglicol (PEG)
- 19% Glicerina (GLI)
- 1% Ácido esteárico (AE)

#### **4.2.5. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS "FEEDSTOCKS"**

Con la composición óptima de los sistemas ligantes a utilizar determinada, se procedió a la fabricación de los feedstocks que requiere mezclar el polvo metálico y dichos sistemas ligantes con el fin de obtener una mezcla homogénea de determinadas características que permitan su moldeo por inyección, así como la posterior eliminación del ligante.



Al seleccionar dos sistemas ligantes y utilizar dos polvos metálicos diferentes se realizaron diversas mezclas obteniéndose los correspondientes feedstocks. Se fabricaron dos tipos de mezclas:

1. Por una parte, se mezclaron polvos de acero 316L con el "ligante 8" (70% Acetato butirato de celulosa, 10% Polietilenglicol, 19% Glicerina y 1% Ácido esteárico).
2. Por otra, polvos de acero T15 con el "ligante 9" (65% Acetato butirato de celulosa, 15% Polietilenglicol, 19% Glicerina y 1% Ácido esteárico).

A partir de cada una de ellas se fabricaron feedstocks con diferentes porcentajes de polvo y de ligante presentes en su composición con el objetivo de conseguir el feedstock más adecuado para este procesado.

Durante el proceso de fabricación y para optimizar la composición del feedstock se pretende conseguir un compromiso entre la cantidad de polvo que contiene y la homogeneidad de la propia mezcla. Resulta importante que el feedstock contenga la mayor cantidad de polvo posible, para así ahorrar tiempo en la fase de eliminación del ligante y, por tanto, en el tiempo total del proceso de fabricación. Además, una menor cantidad del ligante dejara menos porosidad tras su eliminación, repercutiendo este fenómeno en una mayor estabilidad dimensional y en una menor contracción de la pieza.

Sin embargo, la cantidad de sistema ligante deberá ser suficiente para dotar al compacto de la resistencia mecánica que necesitan las piezas en verde para poder ser manipuladas. De hecho, si no se tiene suficiente ligante probablemente no se podrá formar una mezcla adecuadamente homogénea, ya que esto puede ser suficiente para que al inyectar el feedstock aparezca separación del polvo metálico respecto al ligante.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se elegirá el feedstock que contenga mayor porcentaje en polvo siempre que cumpla los siguientes criterios:

- Debe ser homogéneo, sin discontinuidades ni segregación de polvo metálico.
- Debe ser lo suficientemente fluido para alcanzar el valor estacionario del par de torsión en la mezcladora.

Según los condicionantes expuestos se fabricaron 13 feedstocks diferentes variando el porcentaje en volumen de polvo y ligante presentes en su composición. Para traducir las cantidades en volumen al equivalente en peso de cada componente se utilizó la ecuación 4.5 que se muestra a continuación:

$$Peso\ comp.(g) = \frac{densidad\ comp.\ (g/cm^3) \cdot vol.\ cámara\ (cm^3) \cdot vol.\ comp.\ (\%)}{100} \quad (ec. 4.5)$$

De este modo se prepararon mezclas con diferentes cargas de polvo metálico en volumen, teniendo en cuenta el elevado interés por seleccionar la de mayor proporción de polvo presente en la mezcla.

Destacar que en un principio se realizaron 9 feedstocks pero, con el fin de aumentar el alcance del presente estudio, se decidió realizar 4 feedstocks adicionales en los que se añadiría polietileno de alta densidad (HDPE) a la composición del sistema ligante. En estas cuatro muestras lo único que variaría es la cantidad de los elementos componentes del sistema ligante manteniéndose siempre fijo el 58% de polvo metálico y 42% de sistema ligante.

Al introducir el polietileno de alta densidad (HDPE) en la composición de los sistemas ligantes se redujo en la misma proporción la presencia del acetato de butirato de celulosa (CAB) con el fin de reducir los costes en material como consecuencia de que el HDPE resulta más económico que el CAB.

En la tabla 4.6 se muestran las proporciones de los diferentes componentes empleados en las muestras, tanto de los polvos metálicos como de cada uno de los elementos que forman el sistema ligante para los primeros 9 feedstocks elaborados (sin HDPE).

POLVOS DE ACERO 316L							
FEEDSTOCK	CONTENIDO	POLVO	BINDER	CAB	PEG	GLI	AE
1	(% en Vol.)	55	45	70	19	10	1
	PESO (g)	210,38	26,98	18,91	5,16	2,74	0,21
2	(% en Vol.)	55	45	70	10	19	1
	PESO (g)	210,38	26,98	18,91	2,65	5,21	0,21
3	(% en Vol.)	60	40	70	10	19	1
	PESO (g)	229,51	23,98	16,81	2,35	4,63	0,19
4	(% en Vol.)	65	35	70	10	19	1
	PESO (g)	248,63	20,98	14,71	2,06	4,05	0,16
POLVOS DE ACERO T15							
FEEDSTOCK	CONTENIDO	POLVO	BINDER	CAB	PEG	GLI	AE
5	(% en Vol.)	55	45	65	15	19	1
	PESO (g)	217,65	26,95	17,56	3,97	5,21	0,21
6	(% en Vol.)	58	42	65	15	19	1
	PESO (g)	229,52	25,15	16,39	3,71	4,86	0,19
7	(% en Vol.)	60	40	65	15	19	1
	PESO (g)	237,43	23,96	15,61	3,53	4,63	0,19
8	(% en Vol.)	63	37	65	15	19	1
	PESO (g)	249,3	22,15	14,44	3,26	4,28	0,17
9	(% en Vol.)	65	35	65	15	19	1
	PESO (g)	257,22	20,96	13,66	3,09	4,05	0,16

**Tabla 4.6:** Composición de todos los "feedstocks" fabricados sin HDPE.

De la misma manera, la tabla 4.7 muestra los 4 feedstocks fabricados en los que está presente una cierta cantidad de HDPE en la composición del binder. Elemento que hasta el momento no se había utilizado en la fabricación de ninguna mezcla de polvo metálico y ligante. Para estos cuatro casos se ha mantenido constante la proporción de polvo metálico presente en el feedstock (58% de polvo metálico), variando exclusivamente la composición del sistema ligante.

58% POLVOS DE ACERO 316L Y 42% SISTEMA LIGANTE						
FEEDSTOCK	CONTENIDO	CAB	PEG	GLI	AE	HDPE
10	(% en Vol.)	58,5	13,5	17,1	0,9	10
	PESO (g)	14,66	3,31	4,34	0,17	1,92
11	(% en Vol.)	52	12	15,2	0,8	20
	PESO (g)	13,03	2,94	3,86	0,15	3,85
58% POLVOS DE ACERO T15 Y 42% SISTEMA LIGANTE						
FEEDSTOCK	CONTENIDO	CAB	PEG	GLI	AE	HDPE
12	(% en Vol.)	58,5	13,5	17,1	0,9	10
	PESO (g)	14,66	3,31	4,34	0,17	1,92
13	(% en Vol.)	52	12	15,2	0,8	20
	PESO (g)	13,03	2,94	3,86	0,15	3,85

**Tabla 4.7:** Composición de todos los "feedstocks" fabricados con HDPE.

El equipo utilizado para la fabricación de estas mezclas, en las que el objetivo es obtener una cantidad de material suficiente para la fabricación de las piezas que nos permitan el estudio experimental en curso sin ocasionar grandes costes económicos, es el mismo mezclador interno utilizado previamente para la fabricación de los sistemas ligantes y que se ha sido descrito anteriormente en el apartado 4.2.2. (mezcladora interna de la marca ThermoHaake modelo Haake Rheocord 252p).

Las condiciones de operación durante el proceso de mezclado de los polvos metálicos y los sistemas ligantes fueron las que se muestran en la siguiente tabla:

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura (°C)	150
Tiempo máximo de mezclado (min)	30
Velocidad de giro (rpm)	40

**Tabla 4.8:** Condiciones del proceso de mezclado en la fabricación de los feedstocks.

#### 4.2.5.1. DETERMINACIÓN DE LA CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA EN VOLUMEN DE POLVO

Tal y como se observó en el apartado anterior, para cada tipo de polvo utilizado, se fabricaron distintas mezclas en las que se fueron modificando las proporciones de polvo y ligante con el fin de determinar las cargas críticas y óptimas de volumen de polvo.

Según el porcentaje de polvo que esté presente en la mezcla con el ligante se fabricarán feedstocks con diferentes características. Experimentalmente es común que se produzcan tres casos diferentes dependiendo del componente que se encuentre en exceso en la mezcla. Las tres situaciones más habituales de las partículas de polvo dispersas en una matriz de sistema ligante son<sup>20, 47</sup>:

1. Exceso de ligante en la mezcla que resulta desfavorable para el proceso por los defectos que se pueden generar durante la eliminación y una excesiva contracción durante la sinterización.
2. Las partículas de polvo están empaquetadas lo máximo posible sin presión externa y todo el espacio entre ellas está ocupado por ligante, esto es lo que se conoce con el nombre de carga crítica en volumen de polvo (CCVP).
3. Exceso de polvo en la mezcla lo que conlleva a una viscosidad muy elevada.

Los tres casos son desfavorables para el proceso MIM y no permiten alcanzar las condiciones necesarias que debe presentar un feedstock para la obtención satisfactoria de piezas mediante este método. Es conveniente que los feedstocks se formulen con porcentajes de polvo metálico por debajo de la carga crítica en volumen de polvo (CCVP) para asegurar su homogeneidad y obtener dimensiones finales en las piezas que sean predecibles, así como minimizar al máximo la posible aparición de defectos en las mismas<sup>47</sup>.

Para evitar trabajar con feedstocks cuyas condiciones serían perjudiciales en el proceso se requiere alcanzar la carga óptima de polvo que suele ser entre un 2% y un 5% inferior a la carga crítica en volumen de polvo. La carga óptima de polvo que debe contener el feedstock es uno de los parámetros más importantes en el desarrollo de la tecnología de moldeo por inyección de metales y se refiere a la carga de polvo para la cual todos los huecos entre las partículas están rellenos con la cantidad de ligante justa que permita que la mezcla tenga una viscosidad razonablemente baja. Además, su correcta elección va a determinar la facilidad de moldeo que presenta un feedstock para poder llevar a cabo la etapa de inyección de forma satisfactoria y si las piezas van a resistir a la etapa de eliminación del ligante y sinterización sin sufrir defectos<sup>20</sup>.

Por todo ello se determinó la relación que existe entre la densidad del polvo vibrado y su densidad real (calculada con el picnómetro de helio) que se corresponde con el valor aproximado de la carga crítica de polvo en una mezcla polvo-ligante (ec. 4.6).

$$CCVP (\%) = \frac{\text{densidad vibrada}}{\text{densidad real}} \cdot 100 \quad (\text{ec. 4.6})$$

Como referencia a la ecuación anterior cabe destacar que la densidad del polvo vibrado está relacionada con el máximo estado de empaquetamiento que se puede conseguir en un determinado polvo mediante su vibrado. De este modo, el cociente entre la densidad vibrada y la densidad real proporciona la fracción del volumen ocupado por el polvo una vez que ha sido compactado hasta su máximo estado de

empaquetamiento. Este aumento del empaquetamiento de las partículas de polvo es debido a la reordenación de las mismas ocupando los espacios que dejan libres las demás hasta que llega el momento en que es imposible cambiar de posición debido a la ausencia de huecos entre ellas, como consecuencia de las sucesivas vibraciones sufridas. Por otra parte, los polvos metálicos que posean altas densidades del polvo vibrado o "tap density" requerirán menos cantidad de ligante en la fabricación del feedstock<sup>28</sup>.

Con la carga crítica en volumen de polvo una vez calculada se determinó la carga óptima de polvo a utilizar en el proceso tal y como se ha detallado hasta el momento.

#### **4.2.5.2. INSPECCIÓN VISUAL DE LA HOMOGENEIDAD**

Aunque la inspección visual de los feedstocks no resulta ser el método más exacto para determinar la carga crítica de polvo, si representa una manera fácil y sencilla de comprobar si se ha superado la carga de polvo que un sistema ligante puede acoger. Consiste en observar con atención las mezclas polvo-ligante nada más ser fabricadas en la mezcladora. Cuando el volumen de ligante es alto, la viscosidad de la mezcla es baja por lo que fluye con facilidad, es decir, su aspecto es más líquido y el feedstock obtenido se adhiere fácilmente a las paredes del interior de la cámara. Según se va incrementando la cantidad de polvo en la mezcla y disminuyendo la de ligante, se puede observar a simple vista que la viscosidad aumenta disminuyendo la fluidez del material (el feedstock posee ahora un aspecto más sólido) y su adherencia a las paredes del equipo mezclador es menor por lo que se desprende con facilidad de las mismas.

Los primeros síntomas que delatan que se ha superado la carga crítica es el aspecto algo arenoso del feedstock como consecuencia de la aparición de partículas de polvo libres que no han sido mezcladas convenientemente con el ligante. En este momento, al observar que la mezcla resultante no es nada homogénea, no seguiremos intentando fabricar feedstocks con un contenido mayor en polvo, ya que, lo único que conseguiríamos sería fabricar mezclas más heterogéneas en las que la excesiva presencia de polvo impediría que se produjese un correcto mezclado con el sistema ligante.

#### **4.2.5.3. EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN**

El análisis de la evolución del par de torsión durante el mezclado de los componentes sirve como un indicador muy útil que ayuda a determinar el intervalo de carga sólida en el cual se encuentra la carga crítica de volumen de polvo del feedstock estudiado. Para su determinación, se fabricaron varias mezclas polvo-ligante en las que se fue incrementando sucesivamente la carga de polvo. Al aumentar el contenido de polvo, la viscosidad de la mezcla va aumentando, lo que implica valores del par de torsión más elevados.

Una vez que se alcanza la carga sólida crítica, la mezcla deja de ser homogénea y el par de torsión se vuelve inestable observándose un aumento pronunciado del ruido en la curva que representa el par de torsión de la muestra. Si se sigue aumentando el contenido de polvo, se observa que el valor del par de torsión comienza a disminuir de nuevo debido a que el sistema ligante no es capaz de albergar todo el polvo y existen partículas de polvo libres en la mezcla. Además de la pérdida de homogeneidad que esto supone, la mezcla polvo ligante pierde cohesión debido a que una porción del polvo no se encuentra mezclada con el sistema ligante<sup>48</sup>.

#### **4.2.5.4. DENSIDAD DE LOS FEEDSTOCKS**

Para asegurar que el proceso de mezclado había sido el correcto se midieron las densidades de cada una de las mezclas. Las medidas experimentales se hicieron con el picnómetro de helio y los valores de densidad

teórica fueron calculados empleando la regla de las mezclas a partir de las densidades reales de los materiales empleados en la fabricación de los feedstocks según las ecuaciones expuestas<sup>12</sup>.

$$m_{total} = \sum m_{componentes\ feedstock} \quad (\text{ec. 4.7})$$

$$\rho_{total} \cdot V_{total} = \sum \rho_{componentes\ feedstock} \cdot V_{componentes\ feedstock} \quad (\text{ec. 4.8})$$

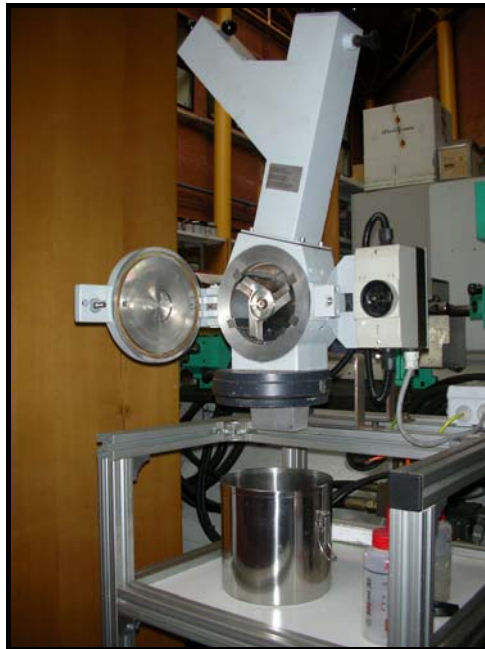
$$\rho_{mezcla} = \sum \rho_{componentes\ feedstock} \cdot (\% V_{componentes\ feedstock}) \quad (\text{ec. 4.9})$$

Resumiendo, la densidad teórica de la mezcla se corresponde a la suma de la densidad por el porcentaje en volumen de cada uno de sus componentes.

#### **4.2.6. SELECCIÓN DEL “FEEDSTOCK”**

Con todos los feedstocks fabricados y caracterizados convenientemente se procedería a seleccionar el más adecuado para el proceso, sin embargo, tal y como se podrá observar más adelante en el capítulo “Resultados y Discusión” se seleccionaron varios feedstocks debido a que ofrecían características óptimas e interesantes para seguir desarrollando el presente estudio según nuestras condiciones de trabajo. Utilizando la selección de las correspondientes mezclas, se continuaría el proceso con la etapa de granulado, también conocida como molienda. El objetivo de esta etapa consiste en granular la mezcla polvo-ligante fabricada y correctamente seleccionada para su mejor manejo, almacenamiento y posterior dosificación en la etapa de inyección.

Los feedstocks fabricados solidifican al extraerlos de la mezcladora y alcanzar la temperatura ambiente presentando formas y tamaños irregulares que les hacen poco prácticos a la hora de ser manejados en la etapa de inyección. Por ello, previamente a la inyección, se introducen en el equipo de molienda (ver figura 4.5) igualando y minimizando formas y tamaños de los diferentes fragmentos para favorecer su manejo.



**Figura 4.5:** Equipo de molienda utilizado para los feedstocks.

#### **4.2.7. INYECCIÓN**

Finalizada la etapa de fabricación de los diferentes feedstocks y, una vez seleccionado aquel que presenta una carga óptima de polvo verificando que se trata de una mezcla homogénea de baja viscosidad, se procedió a la inyección del mismo como paso siguiente del proceso MIM en estudio. Para ello, en vez de realizar un moldeo por inyección, se empleó la técnica conocida como “moldeo por transferencia”. Aunque se trata de un método de menor precisión, demanda una cantidad de material mucho menor que el anterior con el consiguiente ahorro económico que esto supone. Por este motivo se escogió el “moldeo por transferencia” para este proyecto de investigación, pudiendo así experimentar con cantidades mínimas de diferentes

materiales sin tener que desechar grandes cuantías de los mismos en el caso de que los resultados obtenidos no fueran los adecuados.

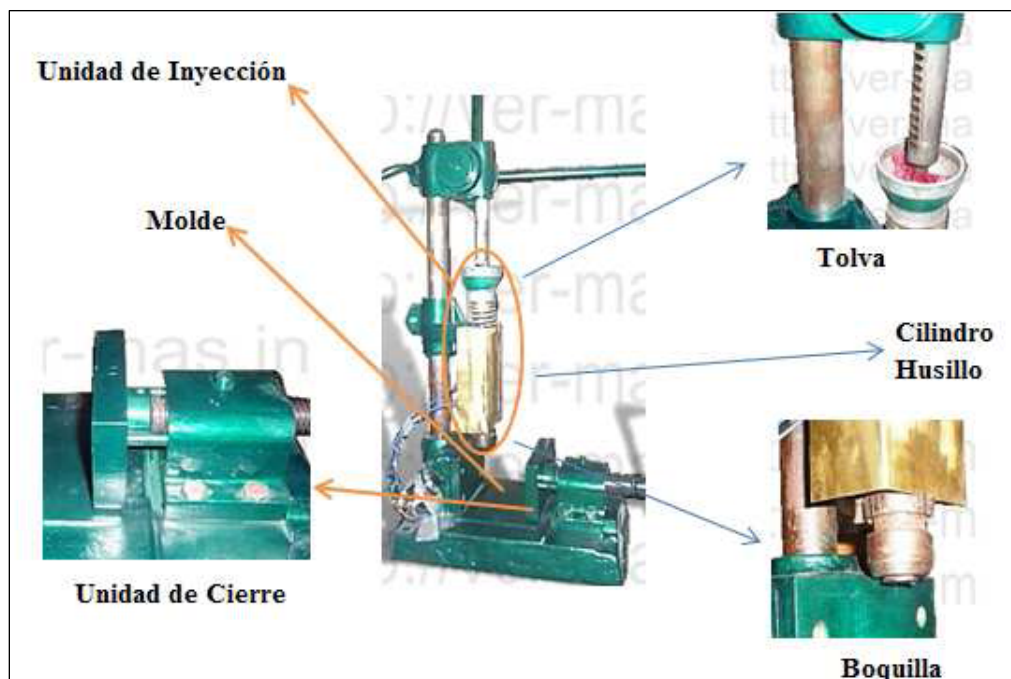
#### 4.2.7.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El equipo utilizado durante el proceso de inyección del feedstock fue una máquina de inyección de la marca AB Machinery modelo AB-400. En la figura 4.6 se muestran las partes importantes de una inyectora similar a la empleada experimentalmente.

Las tres partes fundamentales que componen la máquina inyectora son:

1. La unidad de inyección
2. El molde
3. La unidad de cierre

Como funciones principales que desempeñan y a modo de resumen: la unidad de inyección es la encargada de fundir y llevar la mezcla hasta el molde. La máquina aplica presión de modo que todo el molde se rellene correctamente y no se produzca contracción cuando el material se enfría dentro del molde. El molde es el encargado de conferir la forma deseada a la pieza resultante. Por último, la unidad de cierre es la encargada de mantener cerrado el molde hasta que solidifica la pieza.



**Figura 4.6:** Esquema de las partes fundamentales de una inyectora similar a la utilizada.

##### 1. Unidad de inyección

Su función principal es calentar el feedstock hasta su fundición pero sin llegar a alcanzar temperaturas demasiado altas que pudieran descomponer al mismo. Una vez fundido es la encargada de aplicar la presión necesaria para inyectarlo en el molde de modo que éste quede totalmente relleno. Por último, se ocupa



también de mantener la presión en el molde durante el enfriamiento para evitar la contracción del material. La unidad de inyección se compone de la tolva y el husillo.

- Tolva: es el dispositivo para la dosificación de material en el cilindro de inyección.
- Cilindro: alberga el husillo y soporta una alta presión durante el proceso de inyección, por lo que esta fabricado en acero nitrurado.
- Husillo: no esta diseñado para un material específico. Se compone de tres zonas: alimentación, compresión y dosificación.
- Boquilla: es el punto de contacto con el molde.

## 2. Molde

El molde tiene como misión conferir la forma deseada a las piezas durante su solidificación y posterior expulsión del mismo. Se encuentra calefactado por un circuito térmico cerrado, con el fin de evitar posibles deformaciones o defectos por enfriamientos rápidos.

## 3. Unidad de cierre

La unidad de cierre es la encargada de mantener cerrado el molde hasta que solidifica la pieza. Por medio de un sistema de apriete, se ocupa de la apertura y cierre del molde, así como de mantenerlo cerrado durante la inyección y el enfriamiento. Si la fuerza de cierre del molde no es lo suficientemente alta, podrían existir fugas de material entre las dos mitades del molde, originando defectos denominados rebabas.

### 4.2.7.2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El ciclo completo de inyección consta de varias etapas. Se comienza alimentando poco a poco el cilindro con el feedstock granulado, asegurándonos de que no se formen burbujas de aire, seguidamente se produce el cierre del molde y se sitúa alineando el orificio de entrada del mismo con el orificio de salida de la boquilla, mientras el feedstock adquiere la temperatura a la que queremos que funda. Una vez fundido, presionamos simultáneamente con ambas manos los dos interruptores que accionan la unidad de inyección y ésta avanza hasta que la boquilla entra en contacto con el orificio de entrada al molde, momento en el cual se produce la inyección del material rellenando el molde por completo. Por último, se deja enfriar el molde durante unos instantes (unos 20 segundos aproximadamente) y, posteriormente, se procede a su apertura y extracción de la pieza. Para la fabricación de las sucesivas piezas se limpia el molde y se inicia de nuevo el proceso descrito.

En forma de resumen, se pueden enumerar ordenadamente las etapas que componen el proceso completo de inyección para cada pieza.

1. Encendido del equipo de inyección.
2. Alimentación del cilindro con el feedstock molido.
3. Cierre y ubicación del molde.

4. Presión de interruptores y avance de la boquilla.
5. Inyección del feedstock al interior del molde.
6. Enfriamiento del molde y la pieza.
7. Apertura del molde.
8. Extracción de la pieza.
9. Limpieza del molde e inicio de un nuevo ciclo.

El equipo utilizado para todos los ciclos de inyección se muestra en la figura 4.6.



**Figura 4.6:** Máquina AB Machinery modelo AB-400 utilizada en la inyección.

#### **4.2.7.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE INYECCIÓN**

Resulta de elevada importancia determinar las condiciones óptimas para la inyección con el fin de evitar defectos que pudieran aparecer en las etapas posteriores del proceso. El criterio para seleccionar las condiciones de inyección consistió en evaluar las piezas moldeadas obtenidas realizando una inspección visual, exigiendo un llenado completo de la cavidad del molde, que las piezas se pudieran extraer del mismo con facilidad, que no presentasen fisura alguna, así como una apariencia de homogeneidad como resultado de un mezclado correcto entre el polvo metálico y el ligante.

Volumen, presión y temperatura son las variables principales durante el proceso de inyección aunque no hay que desestimar la importancia del tiempo de enfriamiento antes de retirar la pieza correspondiente del molde<sup>7,8</sup>. La correcta selección de estas variables, junto con las características del feedstock a inyectar dará lugar a piezas de buena calidad. Con dicho objetivo se optimizaron las variables mencionadas.

### **1. Volumen de inyección**

El volumen de inyección depende fundamentalmente del volumen de la cavidad del molde que se pretende rellenar. Es necesario tener en cuenta que es la suma del volumen inyectado para formar la pieza más un cierto volumen de material que impide que el feedstock retroceda una vez que ha sido introducido en el molde debido al enfriamiento y posterior contracción del mismo.

Para la optimización de este parámetro es preciso comenzar utilizando volúmenes de inyección bajos que provoquen un llenado incompleto del molde. A continuación se aumenta paulatinamente el volumen de inyección hasta producirse un llenado completo del molde sin llegar a un sobreexceso de material.

### **2. Presión de inyección**

La presión de inyección se elige en función de la viscosidad del material y del volumen de la pieza que se desea moldear. La incorrecta elección de la presión puede provocar la formación de defectos en las piezas. Una presión demasiado elevada puede conducir a la aparición de rebabas mientras que si es demasiado baja pueden aparecer líneas de unión o defectos en la superficie de las piezas a parte de falta de estabilidad dimensional.

### **3. Temperatura de inyección**

Este parámetro depende exclusivamente de la naturaleza de los componentes del sistema ligante y su valor óptimo se determina en función de los puntos de fusión e intervalos de degradación de dichos componentes. De este modo, se selecciona una temperatura que sea superior a los puntos de fusión de los componentes de la mezcla pero que esté por debajo de sus intervalos de degradación.

La distribución de temperatura a lo largo del cilindro es gradual e irá aumentando a lo largo del cilindro desde la zona de alimentación hacia la boquilla. Esto ayuda a la alimentación del cilindro y favorece el avance del material hasta el molde.

Su incorrecta elección puede provocar la aparición de un gran número de defectos en las piezas a moldear, así como llegar a degradar alguno de los materiales que componen la mezcla e incluso impedir que se complete la inyección y el llenado del molde.

### **4. Temperatura del molde**

La temperatura adecuada del molde depende de las propiedades de la mezcla, de la temperatura de inyección y del diseño del molde. Debe ser inferior a la temperatura de solidificación de los distintos componentes del sistema ligante y dar lugar a una resistencia aceptable en las piezas moldeadas. Teniendo en cuenta este aspecto se trabajará con la temperatura más baja posible para acortar el ciclo de inyección pero no excesivamente baja (menos de 25-35 °C) ya que pueden producirse defectos en las piezas debido al enfriamiento rápido de la superficie de la pieza y variaciones de la viscosidad de la mezcla durante la inyección.

Además es necesario que la temperatura del molde sea inferior a la temperatura de reblandecimiento de la mezcla ya que las piezas se deformarían al extraerse. También hace falta que el dispositivo de calefacción mantenga la temperatura constante en todo el molde ya que gradientes de temperatura en el mismo provocarían tensiones térmicas en las piezas durante el enfriamiento.

### **5. Tiempo de enfriamiento**

Es deseable que sea lo más corto posible para reducir el tiempo que dura el ciclo de inyección pero, suficiente para que el material solidifique y la pieza inyectada adquiera una resistencia adecuada. Depende de la geometría de la pieza que se desea inyectar, así como de algunas propiedades del material inyectado como su conductividad térmica, y de la temperatura del molde ya que si ésta es elevada se puede alargar el tiempo de enfriamiento considerablemente.

Durante el proceso experimental, inicialmente se produjeron problemas que impedían conseguir llenar completamente el molde en los primeros ciclos de inyección. Para corregir los problemas surgidos se variaron algunos de los parámetros de inyección mencionados. Se realizaron ciclos posteriores de inyección aumentando el volumen de dosificación, disminuyendo la temperatura de inyección y aumentando la temperatura del molde hasta conseguir completar el ciclo correctamente y obtener piezas de una elevada calidad.

Posteriormente, en el capítulo "Resultados y Discusión" se muestra cuáles fueron las condiciones óptimas de trabajo para llevar a cabo la inyección exitosamente.

### **4.2.7.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE**

Una vez fabricadas las piezas en verde a partir de los diferentes feedstocks es necesario comprobar que el proceso de inyección se ha desarrollado correctamente y que las piezas producidas presentan unas características homogéneas. Para ello, se llevó a cabo una caracterización de las piezas teniendo en cuenta los puntos que se detallan a continuación:

#### **A) Inspección visual**

Durante el proceso de inyección es indispensable realizar una inspección visual de las piezas para determinar si el proceso está transcurriendo de manera adecuada y si los componentes fabricados tienen una apariencia inicial correcta. Según los defectos que presentaban las primeras piezas fabricadas se fueron modificando los parámetros de inyección con la intención de corregirlos y obtener piezas de una buena calidad. Así, se realizaron varios ciclos de inyección hasta alcanzar los parámetros de trabajo óptimos.

#### **B) Densidad de las piezas en verde**

El valor de la densidad de las piezas en verde se determinó a través de la medida experimental con el picnómetro de helio de cinco probetas. Además, dichas densidades han sido comparadas, por una parte, con los valores teóricos de densidad de las piezas en verde (después de la inyección) calculados mediante la regla de las mezclas y, por otra, con la densidad de los feedstocks medida con el picnómetro de helio antes de comenzar la inyección.

#### **C) Resistencia a la flexión**

Una pieza en verde con una buena resistencia será más fácil de manipular durante el proceso y aportará una buena estabilidad dimensional. Por esta razón, uno de los objetivos era determinar la resistencia a flexión de las piezas y evaluar el efecto de la carga sobre esta propiedad. Las piezas inyectadas con los feedstocks de trabajo (se seleccionaron 3 feedstocks para trabajar con ellos, tal y como se verá en el capítulo siguiente) fueron sometidas a un ensayo de flexión en tres puntos. Los ensayos se realizaron de acuerdo a la norma

MPIF 41 y para ello se empleó una máquina universal de ensayos de control electromecánico marca Microtest (ver figura 4.7) con una célula de carga de 150N. La distancia entre apoyos es de 25 mm y la velocidad de desplazamiento utilizada fue de 1 mm/min. La resistencia a la flexión ( $R_F$ ) se ha calculado a partir de la siguiente expresión<sup>2</sup>:

$$R_F = \frac{3PL}{2t^2w} \quad (\text{N/mm}^2) \quad (\text{ec. 4.10})$$

donde P es la carga de rotura expresada en (N), L es la distancia entre apoyos (mm), t es el espesor de la pieza (mm) y w el ancho de la pieza (mm).

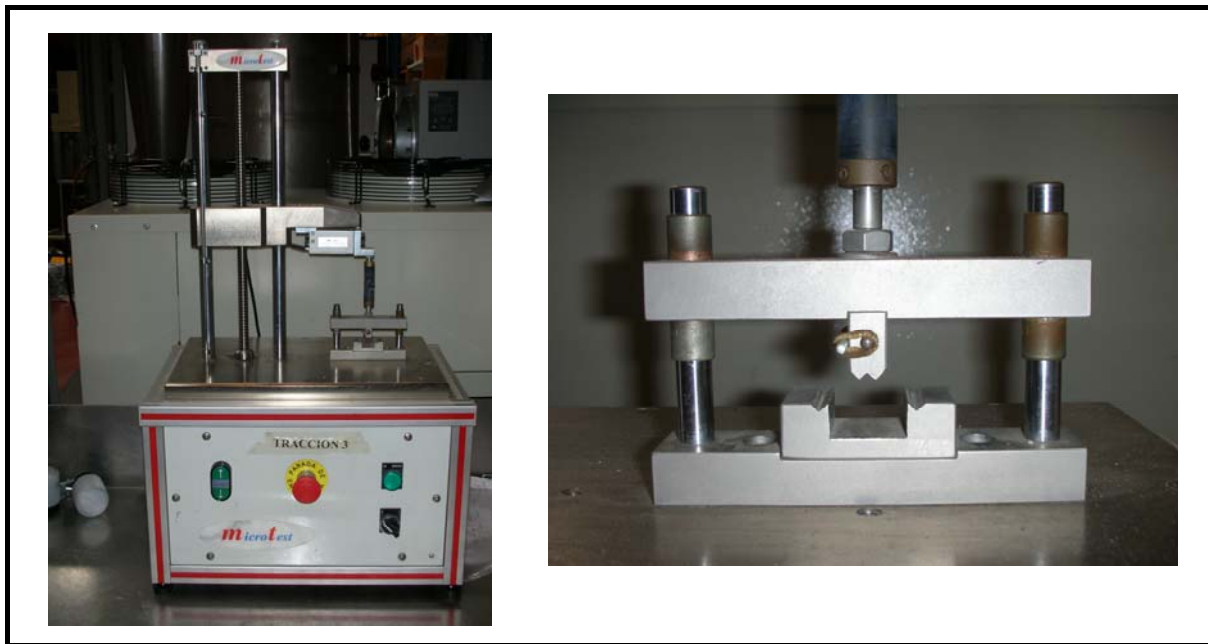


Figura 4.7: Máquina utilizada para el ensayo de flexión de las piezas.

#### 4.2.8. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

Tal y como se expuso en el capítulo “Introducción Teórica”, la eliminación del sistema ligante (debinding) se puede realizar a través de distintos métodos dependiendo de los componentes que lo constituyan.

Esta etapa es de las más críticas del proceso ya que es muy difícil de optimizar y adquiere una importancia notable debido a que una eliminación incorrecta del ligante puede originar defectos en las piezas durante la sinterización. Para obtener un resultado satisfactorio, es necesario tener en cuenta que las partículas de polvo deben mantenerse unidas, manteniendo la forma del compacto gracias a la fricción superficial de las partículas y a una pequeña cantidad de ligante que las mantiene en su lugar.

Los sistemas ligantes utilizados en este estudio están basados en varios componentes: acetato butirato de celulosa (CAB), glicerina (GLI), polietilenglicol (PEG), polietileno de alta densidad (HDPE) y ácido esteárico (AE). Todos ellos pueden eliminarse térmicamente mediante degradación de sus cadenas poliméricas y, además, la glicerina y el polietilenglicol son solubles en agua por lo que su eliminación parcial o total puede

realizarse mediante disolución<sup>40, 41, 42, 43</sup>. Teniendo en cuenta estos factores, se decidió utilizar, en la etapa de debinding, ambos métodos para llevar a cabo la eliminación del sistema ligante multicomponente.

Con las piezas en verde obtenidas al finalizar la etapa de moldeo, se realizaron particiones de las mismas para tener un muestreo mayor y poder llevar a cabo un mayor número de ensayos prácticos de la etapa de debinding variando ligeramente la metodología con el fin de conseguir una eliminación óptima de todos los componentes del ligante.

En primer lugar, se realizó un ensayo experimental de degradación térmica a algunas piezas en verde, posteriormente, se llevó a cabo para las demás piezas una ruta de eliminación de los ligantes que consistía en una etapa previa de extracción con disolventes (utilizando agua como disolvente aprovechando la solubilidad en ella de la glicerina y el polietilenglicol) seguida de un proceso de degradación térmica que permitiera eliminar el resto de componentes no son solubles en agua. Por último, se intentó llevar a cabo la extracción catalítica realizando tres ensayos diferentes en los que se utilizó ácido peryódico, ácido nítrico y acetona como agentes acelerantes de la despolimerización del ligante.

#### **4.2.8.1. ELIMINACIÓN TÉRMICA**

La degradación térmica de los componentes del sistema ligante es el método más utilizado en la tecnología PIM pudiéndose utilizar de manera aislada o combinado con otros métodos de eliminación como la extracción con disolventes<sup>26</sup>.

El equipo utilizado para realizar la eliminación térmica es un horno de la marca Goceram modelo GC-DC-50 con control de atmósfera. Este horno posee un ventilador en la parte posterior que ayuda a renovar y homogeneizar la atmósfera en su interior. Para llevar a cabo la eliminación de los componentes se utilizaron atmósferas diferentes durante el ciclo. Inicialmente se utilizó oxígeno como atmósfera de eliminación, pasados los primeros treinta minutos se inyectó nitrógeno para desplazar el oxígeno utilizado hasta el momento y, otros treinta minutos después, se inyectó argón desplazando de la misma forma el nitrógeno presente. Además, indicar que para todas las atmósferas se trabajó a la misma temperatura de 300 °C.

Con la eliminación térmica concluida se procedió a medir longitudes y pesos de todas las piezas que permitieran analizar la cantidad de ligante eliminado, así como la variación dimensional sufrida y la viabilidad de realizar el debinding según dicho método.

#### **4.2.8.2. ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES**

Esta técnica de eliminación se empleó para extraer la glicerina y el polietilenglicol. De todas las variantes posibles que están englobadas dentro del grupo de técnicas basadas en la eliminación con disolventes (extracción por inmersión, extracción supercrítica, condensación de disolvente en estado vapor y extracción catalítica), se ha elegido la extracción por inmersión por ser el método más sencillo y económico.

Para elegir el disolvente más adecuado es necesario tener en cuenta algunos factores como su afinidad por los componentes del sistema ligante que se desean eliminar, su peligrosidad (cancerígeno, explosivo, tóxico, etc) y cual es su repercusión medioambiental. En la realización de este estudio, se ha seleccionado como disolvente agua destilada ya que tanto la glicerina como el polietilenglicol son solubles en ella, además de destacar su falta de peligrosidad e impacto medioambiental.

Una vez seleccionado el disolvente a utilizar, es necesario seleccionar la temperatura de operación, la cual viene definida por la temperatura de ebullición del disolvente. Al tratarse de agua y ser su punto de ebullición 100 °C, se realizaron dos ensayos a diferentes temperaturas. Por una parte, se introdujeron 12 piezas en verde en agua a 50 °C (denominadas de "T1" a "T12" sucesivamente) y, como segunda parte experimental, se realizó el mismo ensayo a 9 piezas más (denominadas de "T13" a "T21" sucesivamente) aumentando la temperatura a los 65 °C para poder comparar así la influencia de la misma en la eliminación, intentando mantener lo máximo posible la estabilidad de las piezas una vez terminada dicha etapa, permitiendo así posteriores manipulaciones de las mismas.

El tiempo de inmersión, tanto de las piezas sumergidas en agua a 50°C como de las sumergidas a 65°C, se varió en un intervalo comprendido entre los 30 y los 470 minutos. Además, como continuación experimental del estudio e inicio de la posterior etapa de sinterización, todas las piezas se volvieron a pesar y medir dimensionalmente después de pasar una noche entera (720 minutos) en el interior de un horno a 50°C (piezas "T1" a "T12") y otra noche entera en un horno a 65°C de temperatura (piezas "T13" a "T21").

Al igual que en el debinding térmico, en el debinding con disolventes se procedió al análisis de la variación dimensional de las piezas en estudio, así como la reducción de peso de las mismas con el fin de obtener la cantidad de ligante eliminado y poder determinar las conclusiones expuestas en el capítulo de "Resultados y Discusión".

#### **4.2.8.3. ELIMINACIÓN CATALÍTICA**

Para intentar llevar a cabo de forma experimental la extracción catalítica de los componentes utilizados en la fabricación de los sistemas ligantes, se realizaron los tres ensayos que se detallan a continuación:

- **ENSAYO 1:** Se prepararon 4 probetas con 0,5 gramos de ácido peryódico y 1 gramo de cada uno de los componentes del sistema ligante. Inicialmente se empezó a trabajar a temperatura ambiente y unos 5 minutos después se produjo un aporte de calor aumentando ligeramente la temperatura con el fin de agilizar la descomposición y eliminación de cada uno de los componentes. Las 4 probetas experimentales fueron las siguientes:

PROBETA 1: 05 g de ácido peryódico + 1 g de acetato butirato de celulosa (CAB).

PROBETA 2: 05 g de ácido peryódico + 1 g de polietilenglicol (PEG).

PROBETA 3: 05 g de ácido peryódico + 1 g de ácido esteárico (AE).

PROBETA 4: 05 g de ácido peryódico + 1 g de glicerina (GLI).

- **ENSAYO 2:** Para este caso se utilizó ácido nítrico al 65% y se prepararon 3 probetas que contenían 1 gramo del ligante 9 (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI y 1% AE) y diferentes disoluciones ácidas que se detallan a continuación:

PROBETA 1: 1 g de ligante 9 + 5 ml de ácido nítrico.

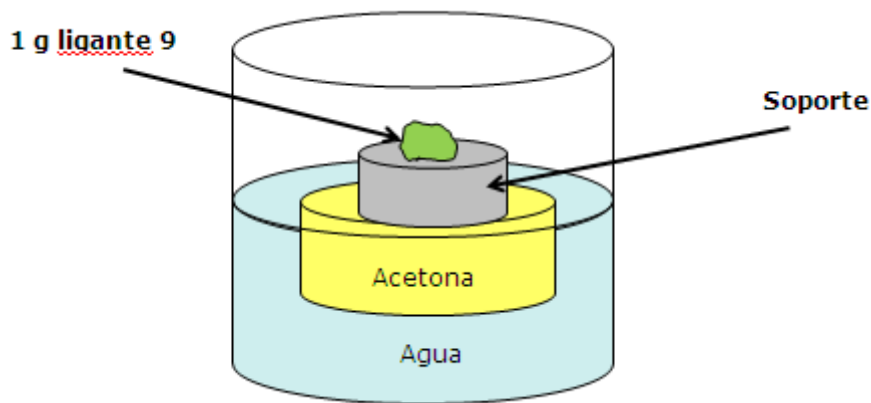
PROBETA 2: 1 g de ligante 9 + 2,5 ml de ácido nítrico + 2,5 ml de agua.

PROBETA 3: 1 g de ligante 9 + 1 ml de ácido nítrico + 4 ml de agua.

Una vez preparadas todas las probetas e introducida la cantidad de ligante indicada en cada una de ellas, se mantuvieron durante 5 minutos a temperatura ambiente y a partir de ese momento se comenzó a aumentar

la temperatura contabilizando el tiempo transcurrido hasta conseguir la eliminación parcial o total de los componentes.

- **ENSAYO 3:** En este último ensayo se calentó, un vaso de precipitados que contenía acetona en su interior además de un soporte sobre el cual se depositó 1 gramo de ligante 9 según el esquema de la figura 4.8. El objetivo fue conseguir la descomposición y eliminación de los componentes del ligante como consecuencia de los gases emitidos en el calentamiento de la acetona. La temperatura límite que se utilizó para este procedimiento fue de 90°C para no sobrepasar los 100°C momento en el cual el agua evaporaría. El tiempo de duración del mismo fue de 30 minutos y una vez transcurridos se procedió a extraer el ligante sobrante para analizar la pérdida de peso del mismo y, por tanto, el porcentaje de ligante eliminado.



**Figura 4.8:** Esquema debinding catalítico con acetona.



*CAPÍTULO 5*  
*RESULTADOS*  
*Y DISCUSIÓN*

---

## *CAPÍTULO 5*

### *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

#### **5.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO**

Para la caracterización de los polvos de acero se hicieron diferentes micrografías a varios aumentos que muestran la forma de las partículas, se determinó la distribución final del tamaño de partícula y se realizó un análisis químico de los mismos para conocer su contenido en carbono, azufre, oxígeno y nitrógeno. Del mismo modo, se determinaron las características de los polvos que presentan una influencia importante en el proceso de moldeo por inyección como son la densidad real, aparente y vibrada.

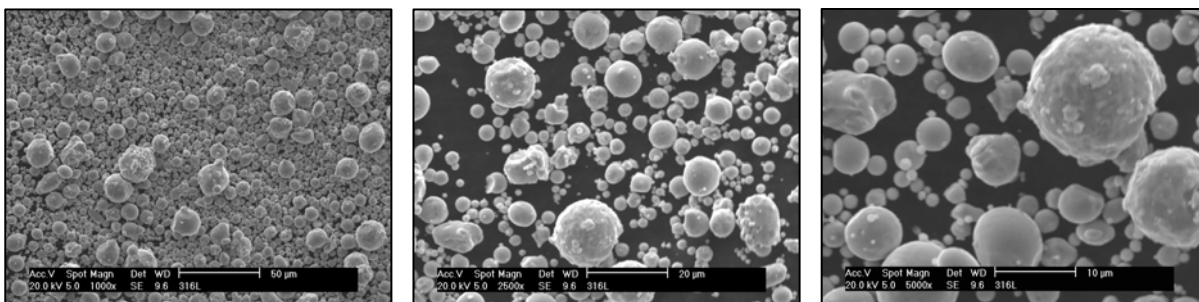
##### **5.1.1. MORFOLOGÍA DE LAS PARTÍCULAS**

Como ya se comentó con anterioridad, para conocer la morfología de las partículas, se utilizó la técnica de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) cuyos resultados obtenidos se exponen a continuación.

###### **5.1.1.1. ACERO 316L**

Para realizar un estudio más completo se realizaron micrografías a 1000, 2500 y 5000 aumentos utilizando un microscopio electrónico de barrido dotado de detector de electrones secundarios (SE).

En la figura 5.1 se muestra una forma esférica en las partículas del acero 316L utilizado. Este tipo de morfología permite obtener una viscosidad baja de la mezcla polvo-ligante, lo que resulta beneficioso en el desarrollo del proceso, sobre todo durante la etapa de inyección y moldeo en la que disminuirá la presión de inyección necesaria y favorecerá el flujo de material fundido desde el cilindro de inyección hasta el molde permitiendo un llenado completo del mismo. Por contra, las partículas esféricas, al tener poca fricción entre ellas no mantienen con exactitud la forma de la pieza durante la etapa de eliminación del ligante. Esto conlleva una leve variabilidad dimensional al final del proceso<sup>11</sup>.



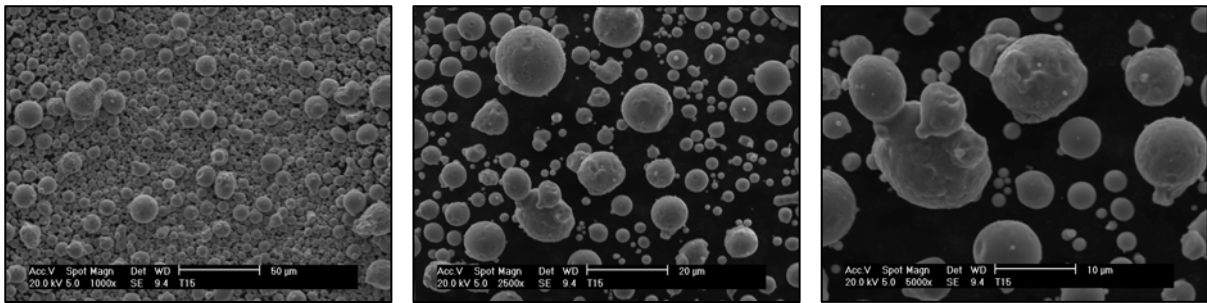
**Figura 5.1:** Micrografías obtenidas de los polvos de acero 316L.  
1000 aumentos (izq.), 2500 aumentos (centro) y 5000 aumentos (dcha).

### 5.1.1.2. ACERO T15

Tal y como se actuó con el acero 316L, para el acero T15 también se realizaron tres tipos de micrografías, a 1000, 2500, 5000 aumentos con el detector de electrones secundarios (SE).

Al igual que en el caso anterior, las partículas de acero T15 presentan también una morfología esférica tal y como se aprecia en la figura 5.2. Por lo tanto, según su morfología ambos polvos son adecuados para utilizarlos en MIM ya que la forma esférica de las partículas está asociada a un alto factor de empaquetamiento y una baja viscosidad de la mezcla, siendo ambas características recomendables para llevar a cabo el proceso de forma satisfactoria.

La forma esférica de las partículas confirma las especificaciones del fabricante y es fruto del método de fabricación utilizado para estos polvos, atomización en corriente de gas, en el cuál es común obtener este tipo de morfología<sup>11</sup>.



**Figura 5.2:** Micrografías obtenidas de los polvos de acero T15.  
1000 aumentos (izq.), 2500 aumentos (centro) y 5000 aumentos (dcha).

### 5.1.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

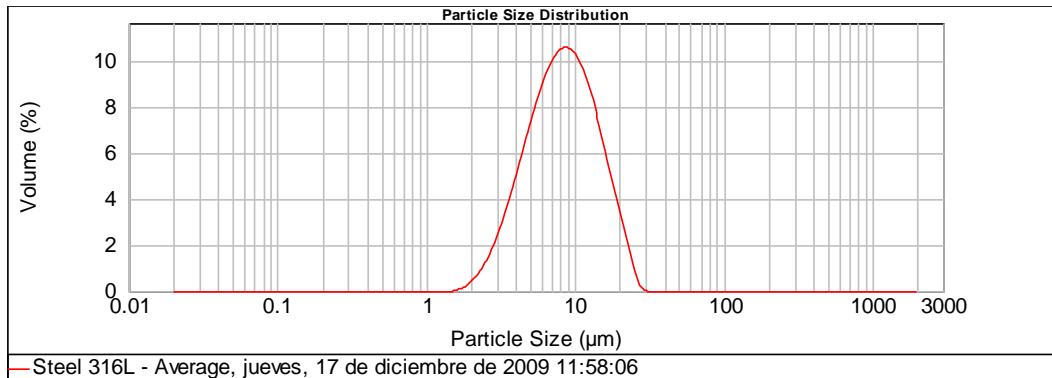
La distribución de tamaños de partícula de los polvos de acero se midió dos veces para cada tipo de polvo. Una utilizando aire seco como medio dispersante y otra utilizando agua destilada. Como aspectos más importantes a tener en cuenta a la hora de analizar la distribución del tamaño de partícula obtenida, tenemos el tamaño máximo del 90% de las partículas de polvo, el tamaño medio de partícula y, por último, el parámetro de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) calculado mediante la ecuación 5.1. Este parámetro hace referencia a la anchura de la distribución de tamaños de partícula de un determinado polvo. De este modo, valores bajos de este parámetro (1 ó 2) corresponden con distribuciones anchas y valores elevados (>5) corresponden a distribuciones estrechas<sup>10</sup>.

$$S_w = \frac{2,56}{\log_{10} \left( \frac{D_{90}}{D_{10}} \right)} \quad (\text{ec. 5.1})$$

A continuación se muestran las gráficas correspondientes a cada uno de los casos en estudio especificando los parámetros más significativos y haciendo una comparación de los mismos con los datos facilitados por el fabricante de los polvos (Sandvik Osprey Metals Ltd) para poder conocer así cuales son los resultados que más se ajustan a la realidad.

### 5.1.2.1. ACERO 316L

#### 1. Utilizando agua destilada como medio dispersante:

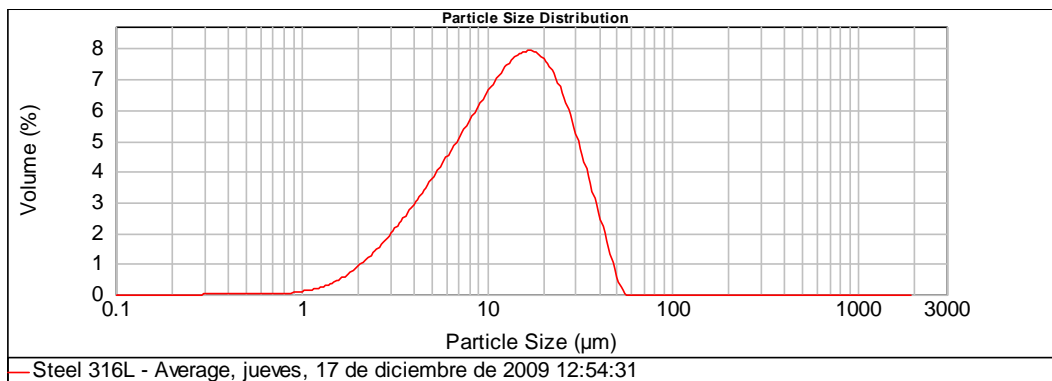


**Figura 5.3:** Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero 316L empleando agua destilada como dispersante.

En este caso en el que se ha utilizado agua como medio dispersante de las partículas de polvo se puede observar que el 90% de las partículas de polvo 316L son menores de 16,4 micras; el tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) son 8,3 micras. Con estos datos, el parámetro de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) obtenido es 4,1.

Que el tamaño de las partículas sea menor a 20 micras resulta adecuado para desarrollar la tecnología MIM aunque lo más conveniente sería disponer también de una distribución más ancha del tamaño de partícula, es decir, que el ( $S_w$ ) fuese cercano a un valor de 2.

#### 2. Utilizando aire seco como medio dispersante:



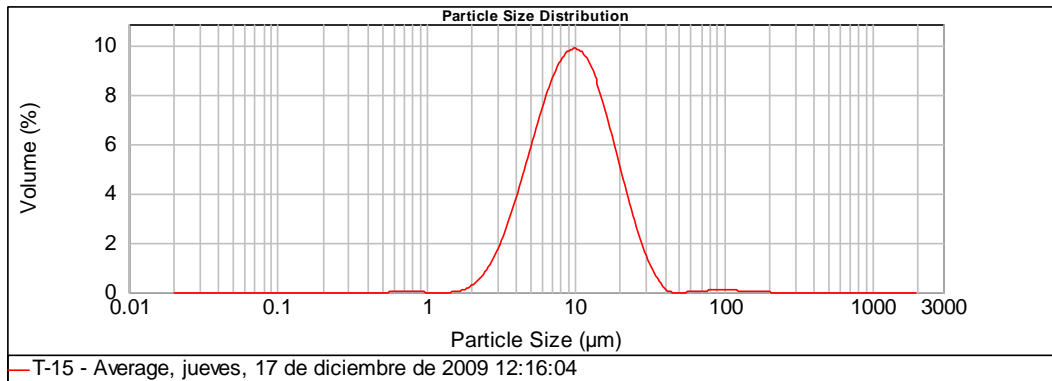
**Figura 5.4:** Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero 316L empleando aire seco como dispersante.

Con el mismo polvo que en el caso anterior pero ahora usando aire seco como dispersante tenemos que el 90% de las partículas de polvo 316L son menores de 30,0 micras; el tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) son 13,0 micras y el parámetro de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) es 2,9.

Comparando los dos medios dispersantes utilizados se puede observar que el tamaño de las partículas obtenido con aire es mayor que usando agua. Probablemente, este hecho deba su explicación a que los polvos tiendan a aglomerarse utilizando aire como medio de dispersión y, sin embargo, se dispersen mejor utilizando agua destilada.

### 5.1.2.2. ACERO T15

#### 1. Utilizando agua destilada como medio dispersante:

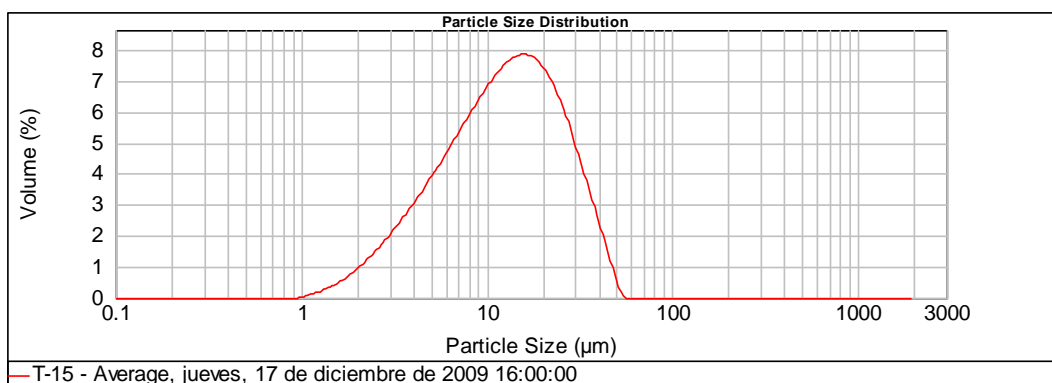


**Figura 5.5:** Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero T15 empleando agua destilada como dispersante.

Para el caso de acero T15 con agua destilada como dispersante se el 90% de las partículas de polvo T15 son menores de 20,3 micras; el tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) son 9,6 micras y el parámetro de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) es 3,9.

Se puede ver que para el caso de polvos de acero T15 se obtienen resultados muy parecidos que los anteriormente expuestos para el acero 316L. El tamaño sigue siendo el adecuado, estando muy próximo a las 20 micras, y la distribución del tamaño de partícula es algo mayor aunque tampoco muestra un aumento significativo.

#### 2. Utilizando aire seco como medio dispersante:



**Figura 5.6:** Distribución del tamaño de partícula de los polvos de acero T15 empleando aire seco como dispersante.

Por último, podemos afirmar que empleando como dispersante aire seco el 90% de las partículas de polvo T15 son menores de 29,4 micras; el tamaño medio de partícula ( $D_{50}$ ) son 12,5 micras y el parámetro de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) es 2,9.

Tras concluir el estudio de la distribución del tamaño de partícula para los dos polvos, las primeras conclusiones que se pueden exponer son que ambos polvos tienen un comportamiento similar, ofreciendo similares tamaños de partícula (alrededor de las 20 micras) adecuados para el proceso y presentando también similares distribuciones de tamaño. Además, los dos polvos tienden a aglomerarse al utilizar aire y, sin embargo, se dispersan mejor utilizando agua destilada.

Con los resultados obtenidos para ambos polvos y a modo de resumen, en la siguiente tabla comparamos los datos facilitados por el fabricante y los conseguidos durante nuestra metodología experimental calculando la distribución de la pendiente ( $S_w$ ) mediante la ecuación 5.1.

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )						
POLVOS	316L			T15		
MEDIO	Agua	Aire	Fabricante	Agua	Aire	Fabricante
$D_{10}$ (%)	4	4	4	4,4	4	4
$D_{50}$ (%)	8,3	13	10,5	9,6	12,5	10,5
$D_{90}$ (%)	16,4	30	22	20,3	29,4	22
$S_w$	4,1	2,9	3,9	3,9	2,9	3,9

**Tabla 5.1:** Comparativa de la distribución del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) de los polvos según el fabricante y según resultados del análisis experimental.

Tanto para el acero 316L como para el acero T15 el método que permite alcanzar unos resultados más afines a los datos proporcionados por el fabricante es aquel en el que se usó agua destilada como agente dispersante de las partículas de polvo. En este caso, el parámetro de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) tiene un valor muy cercano a 4 para los dos tipos de polvo. Según la bibliografía<sup>10</sup> dicho valor no es el más adecuado para el procesado en estudio, siendo conveniente trabajar con polvos que presenten valores bajos (1 ó 2) de este parámetro, lo cual implica tener una amplia distribución del tamaño de partícula lo que favorece su empaquetamiento ya que las partículas pequeñas ocuparan los espacios existentes entre las de mayor tamaño. A pesar de ello, tampoco se trata de una distribución de tamaño estrecha ( $S_w > 5$ ) por lo que se continuó trabajando con los citados polvos de acero debido a que presentan otras características favorables como son la morfología o el tamaño.

Respecto al valor del tamaño de las partículas, debe estar comprendido entre 0,5 y 20  $\mu\text{m}$ . Este hecho hace que se vea favorecida la etapa de sinterización<sup>12</sup>. En la tabla 5.2 se puede ver que un alto porcentaje de partículas posee un tamaño comprendido en este intervalo, sobre todo fijándonos en los resultados logrados con agua destilada que tienen una mayor exactitud debido, probablemente, a que las partículas de los dos

polvos tienden a aglomerarse utilizando aire como medio dispersante. Así, el 96% de las partículas de acero 316L y el 89% de las partículas de T15 tienen un tamaño menor de 20  $\mu\text{m}$  como era deseable.

	Acero	Medio Dispersante	$x < 20 \mu\text{m}$	$20 < x < 50 \mu\text{m}$	$x > 50 \mu\text{m}$
Tamaño de partícula (%)	316L	Agua	96	4	0
		Aire	72	28	0
	T15	Agua	89	10	1
		Aire	74	26	0

**Tabla 5.2:** Distribución del tamaño de partícula (%) de los polvos de acero obtenida.

### 5.1.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

Los diferentes valores de densidad más representativos para caracterizar un polvo metálico son las densidades real, aparente y de polvo vibrado. Durante este apartado se exponen los valores de todas ellas, resultantes del desarrollo experimental.

#### 5.1.3.1. DENSIDAD REAL

La densidad real de los polvos, determinada con un picnómetro de helio modelo Micromeritics Accupyc 1330, se muestra en la siguiente tabla.

ACERO		T15	316L
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	Picnómetro	8,344	7,920
	Fabricante	8,193	7,882

**Tabla 5.3:** Densidad de los polvos de acero medida con el picnómetro de helio y según el fabricante.

Observando los datos expuestos en la tabla 5.3 se puede ver que la densidad medida con el picnómetro de helio y la facilitada por el fabricante poseen unos valores muy similares tal y como cabía esperar. Indicar que en futuras ocasiones se utilizará la densidad obtenida con el picnómetro de helio para cualquier cálculo que la requiera.

#### 5.1.3.2. DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente se determinó según la norma MPIF 04:1985 utilizando un flujómetro Hall<sup>45</sup> como ya se especificó en el capítulo anterior. Se calculó un valor promedio de dicha densidad que se puede ver en la tabla 5.4.

ACERO	T15			316L		
Masa polvo (g)	76,55	80,1	77,61	71,48	73,98	73,47
Vol. aparente (cm <sup>3</sup> )	25	25	25	25	25	25
D. Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,062	3,204	3,104	2,859	2,959	2,939
<b>Promedio (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>3,123</b>			<b>2,919</b>		

**Tabla 5.4:** Densidad aparente promedio (g/cm<sup>3</sup>) de los polvos de acero.

Con la densidad picnométrica o real y la densidad aparente calculadas se obtuvo la capacidad de empaquetamiento de las partículas de polvo utilizando la expresión 4.2.

ACERO	T15	316L
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,123	2,919
Densidad Real (g/cm <sup>3</sup> )	8,344	7,920
<b>Empaquetamiento (%)</b>	<b>37,43</b>	<b>36,86</b>

**Tabla 5.5:** Empaquetamiento (%) de las partículas de polvo.

La capacidad de empaquetamiento de ambos polvos está en torno a un 37%. El tener valores bajos de densidad puede deberse que el área superficial sea mayor, lo que ocasiona un aumento de la fricción entre las partículas del polvo y un aumento del factor de empaquetamiento. Por el contrario, una densidad aparente alta está asociada a que el polvo pueda mostrar mayores dificultades de empaquetamiento.

### 5.1.3.3. DENSIDAD VIBRADA

La densidad del polvo vibrado o densidad vibrada se calculó de acuerdo a la norma MPIF 46:1986<sup>46</sup>. En la tabla 5.6 se muestran los valores obtenidos en los tres experimentos realizados así como un valor promedio de la densidad vibrada calculada según la ecuación 4.3.

ACERO	T15			316L		
Masa polvo (g)	187,94	183,30	184,27	161,12	170,68	167,73
Volumen Vibrado (cm <sup>3</sup> )	40,0	39,5	39,5	36,5	39,5	38,5
Densidad Vibrada (g/cm <sup>3</sup> )	4,699	4,641	4,665	4,414	4,321	4,357
<b>Densidad Vibrada Promedio (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>4,668</b>			<b>4,364</b>		

**Tabla 5.6:** Densidad vibrada promedio (g/cm<sup>3</sup>) de los polvos de acero.



Generalmente los materiales con una mayor densidad de polvo vibrado (distribuciones más anchas y mejor empaquetamiento) poseen los valores más bajos de distribución de la pendiente ( $S_w$ ) y favorecen el correcto desarrollo del proceso MIM.

Una vez calculada la densidad vibrada se pudo obtener la capacidad de empaquetamiento de los polvos mediante la ecuación 4.4 citada en el capítulo anterior. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

ACERO	T15	316L
Densidad Vibrada ( $\text{g/cm}^3$ )	4,668	4,364
Densidad Real ( $\text{g/cm}^3$ )	8,3446	7,920
Compactación (%)	55,94	55,10

**Tabla 5.7:** Compactación de los polvos de acero (CCVP).

Se observa que los dos polvos tienen características similares y presentan valores de compactación del 55 % que, aunque son algo más bajos que los idóneos para MIM (lo más favorable sería conseguir valores del 60-70 %), están en consonancia con los resultados obtenidos en el análisis de la distribución del tamaño de partícula en los que no se obtenían distribuciones suficientemente anchas ( $S_w$  de 4) y, por consiguiente, están relacionados con ciertas dificultades de empaquetamiento de las partículas.

#### 5.1.3.4. CARGA CRÍTICA Y ÓPTIMA DE POLVO

La capacidad de compactación de los polvos metálicos guarda relación con la carga crítica en volumen de polvo (CCVP) e indica la cantidad máxima de polvo que puede contener una determinada mezcla manteniendo la fluidez necesaria para el desarrollo de la tecnología MIM<sup>1</sup>.

Según este criterio, para los dos polvos los valores de carga crítica obtenida son prácticamente los mismos, ambos muy próximos al 55% en volumen. Estos resultados manifiestan gran afinidad con los conseguidos en el análisis de la distribución del tamaño de partícula, ya que los dos polvos también presentaban distribuciones de tamaño muy parecidas. En el supuesto de que uno de los polvos hubiera presentado una distribución de tamaños de partícula mucho más estrecha se podría haber contemplado con mayor claridad su influencia en el proceso: menor empaquetamiento, menor densidad de polvo vibrado y una carga crítica de polvo inferior.

Resulta de suma importancia el hecho de que cuanto mayor sea la cantidad de polvo asumible por la mezcla menor será la cantidad de ligante necesaria, es decir, menor cantidad de ligante habrá que eliminar durante la etapa de debinding reduciendo así la aparición de defectos en las piezas durante dicha fase del proceso.

Habitualmente, en la práctica, los valores de carga crítica en volumen de polvo son mayores a los obtenidos mediante el cálculo de la densidad del polvo vibrado. Esto se debe a que existe un mejor empaquetamiento del polvo cuando el ligante está presente. El ligante actúa como lubricante y elemento cohesionador durante el reajuste de las partículas permitiendo que las de menor tamaño se sitúen en zonas favorables para mejorar la densidad de empaquetamiento.

Además, el obtener una CCVP de un 55%, aproximadamente, en ambos polvos resulta beneficioso para que no presenten problemas durante su procesado, ya que, según la bibliografía<sup>1</sup> el valor de su densidad vibrada debe corresponder al menos con el 50% del valor de su densidad real medida con el picnómetro de helio, lo cual vemos que se cumple. El utilizar un material con un valor de empaquetamiento más bajo podría dar problemas durante el mezclado del polvo con el sistema ligante, así como durante la etapa de moldeo.

Haciendo una valoración de global de los resultados obtenidos hasta el momento podemos afirmar que ambos polvos son similares y aptos para el procesado de moldeo por inyección. El único aspecto menos ventajoso que encontramos es que la distribución del tamaño de partícula no es todo lo ancha que desearíamos. Por el contrario, los dos polvos presentan una morfología esférica, un tamaño pequeño de sus partículas y un elevado grado de compactación que favorecen considerablemente el desarrollo del proceso.

#### 5.1.4. ANÁLISIS QUÍMICO

Para poder conocer el contenido inicial de carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre de los polvos de acero se utilizaron dos LECOS. Con el primero se analizó el porcentaje de carbono y azufre. Con el segundo el de oxígeno y nitrógeno. Especial interés tiene saber cuál es el contenido de carbono y oxígeno. En el caso del carbono es el elemento aleante de mayor importancia en un acero, a medida que aumenta su contenido el acero presenta una mayor dureza y, por el contrario, si su contenido es más bajo el acero tendrá menos dureza y resistencia pero mayor ductilidad y tenacidad. Respecto al oxígeno tiene especial relevancia ya que un alto contenido del mismo puede revelar la presencia de óxidos superficiales en las partículas de polvo que pudiesen perjudicar la etapa de sinterización del proceso<sup>37</sup>.

##### 5.1.4.1. CONTENIDOS DE CARBONO Y AZUFRE

La presencia de carbono y azufre en la composición química de los polvos de acero se determinó con la ayuda de un analizador de carbono LECO CS-200. Se utilizaron muestras de 0,5 gramos de polvo aproximadamente, obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 5.8.

Según la finalidad de las piezas a fabricar será conveniente utilizar el acero que ofrezca las características requeridas dentro de lo posible, o al menos el más similar en su comportamiento que permita que las piezas obtenidas cumplan con su cometido con una calidad aceptable.

ACERO	T15			316L		
Masa Polvo (g)	0,453	0,668	0,547	0,491	0,489	0,525
Carbono (%)	0,925	0,880	0,876	0,008	0,004	0,007
Azufre (%)	0,002	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002
<b>Promedio Carbono (%)</b>	<b>0,894</b>			<b>0,006</b>		
<b>Promedio Azufre (%)</b>	<b>0,001</b>			<b>0,002</b>		

**Tabla 5.8:** Contenido de carbono y azufre en los polvos metálicos.

Como cabía esperar, se aprecia una diferencia significativa en el contenido de carbono de los dos polvos. El acero T15 presenta un porcentaje más elevado de dicho elemento favoreciendo la presencia de carburos precipitados que le otorgan gran dureza y buena resistencia a la abrasión. De ahí que se utilice frecuentemente como material para fabricar herramientas de corte, por ejemplo. En este aspecto, el acero 316L es un acero completamente diferente, su bajo contenido en carbono hace que posea una menor dureza que el T15, sin embargo, su ductilidad y tenacidad se verán favorecidas. Además, la baja presencia de carbono en el acero inoxidable 316L está motivada para evitar la formación de carburos y, por el contrario, favorecer que se formen óxidos de cromo que protegen al acero de la corrosión, hecho habitual en los aceros inoxidables como es el caso. Por otra parte, analizando el contenido de cromo (dato suministrado por el fabricante) de ambos tipos de polvo, se puede observar que el porcentaje de cromo en la composición es considerablemente mayor en el acero 316L para evitar la corrosión como ya se ha comentado. Por último, para el caso del azufre, comentar que ambos aceros presentan unos porcentajes muy parecidos y poco relevantes para el estudio.

#### 5.1.4.2. CONTENIDOS DE OXÍGENO Y NITRÓGENO

Para determinar los contenidos en oxígeno y nitrógeno de los dos polvos se empleó un analizador de oxígeno LECO TC-500. Al igual que en el caso anterior los análisis se realizaron sobre muestras de unos 0,5 gramos de peso. En la siguiente tabla se pueden ver los resultados finales obtenidos.

ACERO	T15			316L		
Masa Polvo (g)	0,303	0,313	0,294	0,308	0,300	0,309
Oxígeno (%)	0,074	0,072	0,076	0,038	0,061	0,323
Nitrógeno (%)	0,027	0,045	0,009	0,000	0,000	0,007
Promedio Oxígeno (%)	0,074			0,140		
Promedio Nitrógeno (%)	0,027			0,002		

**Tabla 5.9:** Contenido de oxígeno y nitrógeno en los polvos metálicos.

A la vista de los resultados, el acero 316L posee más cantidad de oxígeno en su composición que el acero T15. Normalmente un mayor contenido en oxígeno está asociado a una disminución del tamaño de partícula y un aumento del área superficial. Este hecho estría en consonancia con los resultados presentados en el apartado 5.1.2. en el que se podía apreciar que el acero 316L, con mayor porcentaje de oxígeno, mostraba un tamaño de partícula ligeramente menor que el acero T15. Como recordatorio cabe mencionar que una mayor área superficial tiene la ventaja de favorecer la etapa de sinterización pero, sin embargo, hace que la etapa de eliminación del ligante se produzca de forma más lenta.

Finalmente, destacar que la diferencia de contenido en carbono unido a la mayor presencia de cromo en la composición del 316L refleja la mayor tendencia de dicho acero a formar óxidos de cromo muy estables para evitar la corrosión.

### 5.1.5. CONCLUSIONES CARACTERIZACIÓN DEL POLVO

Los resultados obtenidos hasta el momento nos permiten sacar algunas conclusiones de los dos polvos metálicos. Ambos son muy parecidos en cuanto a la forma y tamaño de sus partículas, así como en su densidad pero, presentan grandes diferencias en lo que a su composición química se refiere.

- **Morfología**: Las partículas de los dos polvos utilizados presentan una forma esférica que normalmente implica conseguir bajas viscosidades de la mezcla favoreciendo la etapa de inyección. Como aspecto menos positivo de la morfología esférica, mencionar que puede surgir alguna dificultad para mantener la forma exacta de la pieza durante la etapa de eliminación del ligante al haber una menor fricción entre partículas esféricas.

- **Tamaño**: Aunque el tamaño de las partículas de 316L es algo menor que las de T15, ambos polvos presentan tamaños de partícula muy similares cercanos a las 20 micras. A menores tamaños de partícula más se verá favorecida la etapa de sinterización llevándose a cabo en menor tiempo.

- **Distribución del tamaño**: en primer lugar, indicar que los dos polvos se dispersan mejor utilizando agua y tienden a aglomerarse utilizando aire como medio dispersante. En segundo lugar, destacar que la distribución de tamaños de ambos no es todo lo ancha que se desearía (es ligeramente más ancha en el T15) pudiendo dar lugar a mayores dificultades de empaquetamiento.

- **Capacidad de empaquetamiento**: también muy similar en ambos polvos, 56% para el polvo T15 y 55% para el 316L. El estar por encima del 50% hace que ambos polvos sean adecuados para MIM aunque lo idóneo sería obtener valores algo más elevados (60-70%). De todas formas, el valor se ha obtenido mediante el cálculo de la densidad de polvo vibrado y en la práctica se suelen conseguir valores más elevados al favorecer el empaquetamiento la presencia de ligante. La importancia de esta característica se puede resumir en el hecho de que cuanto mayor sea la cantidad de polvo asumible por la mezcla menor será la cantidad de ligante a eliminar reduciendo así la aparición de defectos en las piezas.

- **Análisis químico**: en este apartado es en el que más se diferencian ambos polvos. El acero T15 posee un mayor porcentaje en carbono y menor en oxígeno lo que se traduce en una mayor dureza y una ligera disminución del área superficial respectivamente. Es conveniente tener bajos contenidos de oxígeno ya que un alto contenido del mismo puede dar lugar a la presencia de óxidos superficiales en las partículas de polvo pudiendo perjudicar la etapa de sinterización. Por el contrario, el acero 316L presentará mayor ductilidad y tenacidad y un pequeño aumento del área superficial. Además, una característica singular del 316L es la presencia de cromo en un porcentaje considerable en su composición con el fin de evitar la corrosión.

## **5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS LIGANTES**

### **5.2.1. EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN**

La medida del par de torsión es un indicativo del trabajo necesario para mezclar los componentes de los sistemas ligantes y proporciona una idea de cuál es la viscosidad del material resultante<sup>15</sup>. Para su estudio, en primer lugar, se llevó a cabo la mezcla física de todos los constituyentes en el interior de un vaso de precipitados, realizando una agitación de los mismos mediante una espátula hasta conseguir una homogeneización aceptable a simple vista. Seguidamente, y estando el equipo mezclador operativo bajo los parámetros previamente seleccionados, se fueron introduciendo poco a poco pequeñas cantidades de la mezcla hasta completar el vertido total.

En la figura 5.7 se muestran las curvas de par de torsión frente al tiempo de cada una de las mezclas elaboradas. En general, en todas ellas se observa un incremento inicial progresivo del valor del par de torsión y una disminución de la temperatura que se corresponden con las adiciones sucesivas de la premezcla, coincidiendo el valor máximo del par de torsión con el final de la etapa de llenado de la mezcladora y su posterior cierre. En este momento la temperatura comienza a elevarse hasta alcanzar la temperatura de fusión de los constituyentes que implica una caída rápida del par de torsión debido a la menor resistencia que ofrecen al pasar a estado líquido.

Una vez que los componentes funden empiezan a mezclarse por la acción cizallante de los rotores hasta que alcanzan un valor de par de torsión constante con el tiempo que indica que la mezcla es homogénea. El tiempo que se necesita para conseguir la estabilización del par es inferior a 10 minutos en todos los casos. A pesar de ello, el proceso de mezclado se llevó a cabo durante unos 25 minutos para tener la certeza de que las mezclas eran totalmente homogéneas. Además de que el par de torsión alcance un valor constante indicativo de la homogeneidad de las mezclas, otro aspecto importante a la hora de decidirse por un sistema ligante es el hecho de que el par de torsión se estabilice en un valor lo más bajo posible. Al añadir la carga sólida de polvo la viscosidad aumentará considerablemente por lo que sería deseable disponer de un ligante de baja viscosidad que favorezca un mejor mezclado entre los componentes.

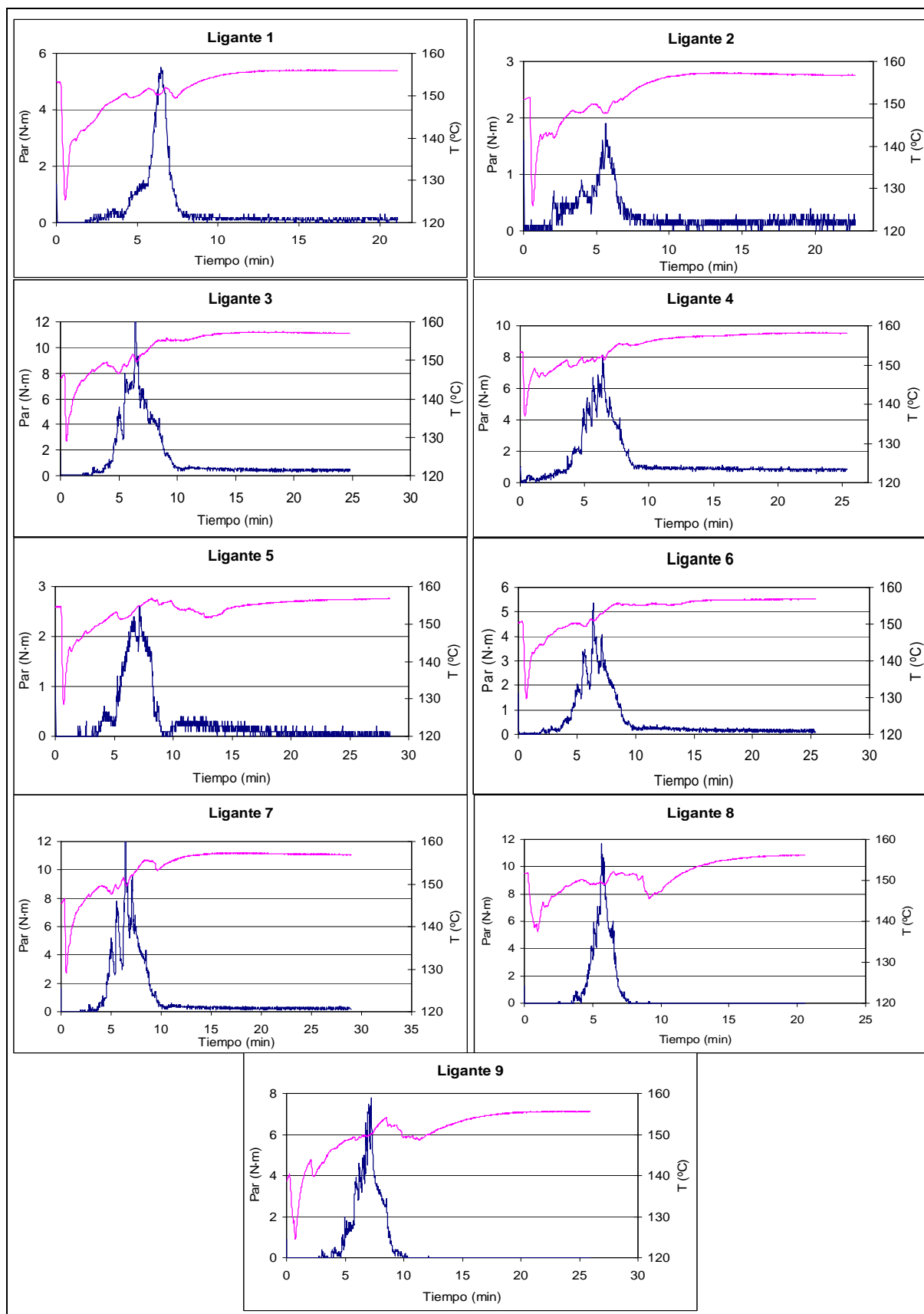


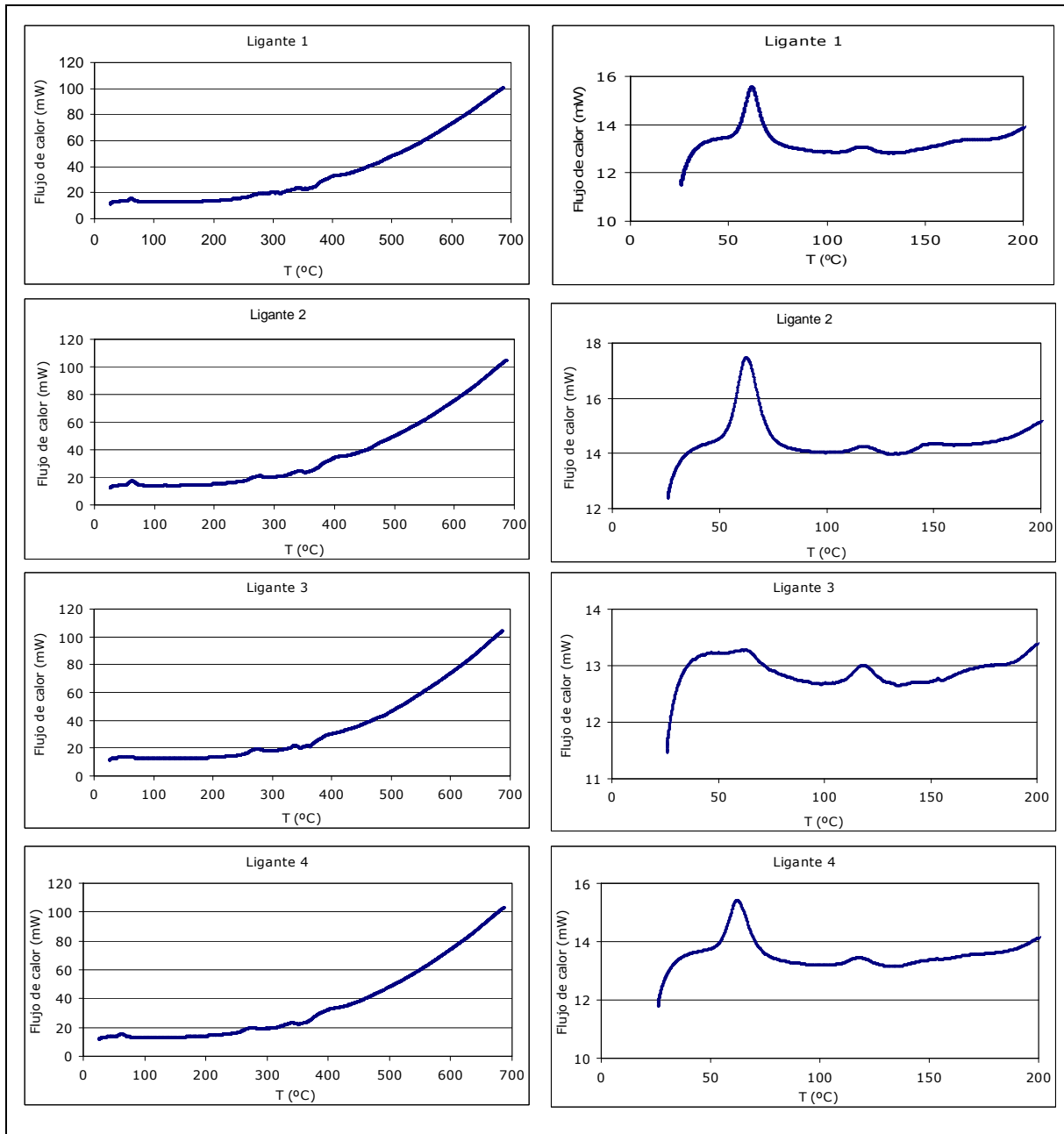
Figura 5.7. Evolución del par de torsión de los ligantes en función del tiempo y la temperatura.

## 5.2.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

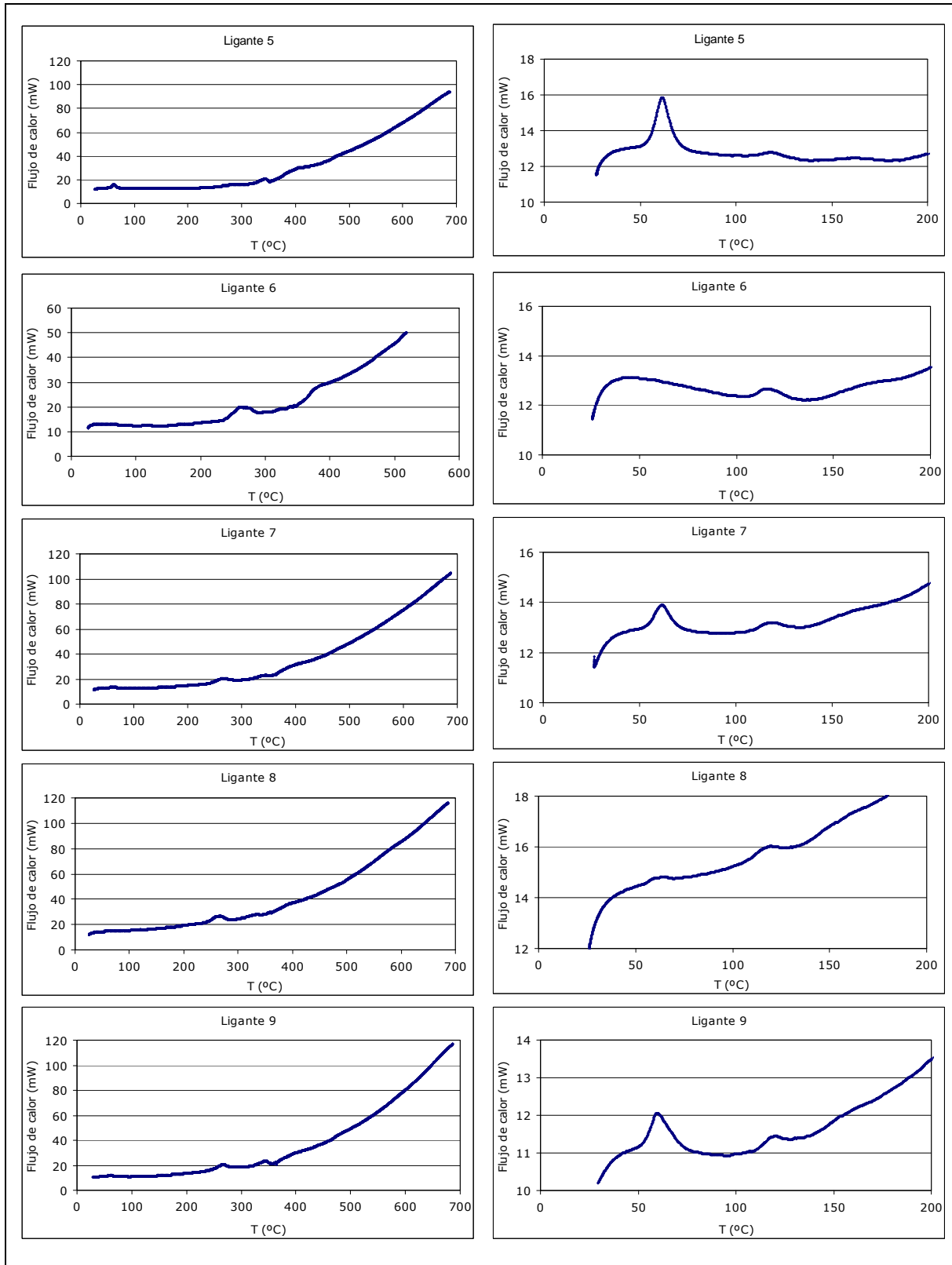
La caracterización térmica de los ligantes se realizó mediante DSC y TGA y los resultados obtenidos en ambos ensayos se muestran a continuación.

### 5.2.2.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La figura 5.8 muestra los análisis realizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las mezclas fabricadas con diferentes contenidos de sus componentes.



**Figura 5.8.** Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los sistemas ligantes.



**Figura 5.8.** Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los sistemas ligantes (continuación).

La Figura 5.8 muestra los gráficos obtenidos durante el análisis calorimétrico diferencial (DSC) de los 9 sistemas ligantes fabricados sin contenido de HDPE en su composición. Como recordatorio, indicar que



durante el proceso experimental el equipo utilizado fue un analizador térmico simultáneo modelo STA 6000 de la marca Perkin Elmer en atmósfera de  $N_2$ .

Como puede apreciarse en las curvas, existen dos picos que representan las temperaturas de fusión de los dos componentes principales a partir de los cuales se han fabricado las mezclas. El pico que aparece a una menor temperatura corresponde al PEG ya que éste es el componente de menor punto de fusión. Por otra parte, el pico que aparece a mayor temperatura corresponde al CAB que tiene un punto de fusión más elevado. El pico de PEG se hace más grande a medida que se aumenta el contenido de este componente en la mezcla. Un ejemplo evidente de esta circunstancia se obtiene comparando el comportamiento de los ligantes 5 y 6. El primero posee un contenido en PEG del 29% y presenta un pico bastante pronunciado como consecuencia del cambio de fase que se produce, sin embargo, el ligante 6 que no posee nada de PEG en su contenido no presenta ningún pico, significado de que no se está produciendo ninguna transformación de estado en ese intervalo de temperaturas (60-70°C).

Respecto al segundo pico, se puede apreciar que el intervalo de temperaturas en el que se produce (120-140°C) está muy próximo a la temperatura de fusión del CAB. Además, al igual que ocurre en el caso anterior, a medida que la presencia de CAB en la composición es menor el pico se suaviza considerablemente. Este hecho se puede apreciar claramente en el caso de los ligantes 1, 2 y 5 que presentan un segundo pico menos acentuado y todos ellos son los que contienen un menor porcentaje de CAB en su composición.

Los resultados obtenidos en los análisis térmicos (DSC,TGA) realizados sobre los sistemas ligantes son especialmente importantes en la tecnología MIM debido a que permiten determinar las temperaturas de trabajo adecuadas, principalmente, en la etapa de inyección de las mezclas polco-ligante y en la posterior etapa de eliminación del ligante. De este modo, se selecciona una temperatura que sea superior a los puntos de fusión de los componentes del sistema ligante pero que esté por debajo de sus intervalos de degradación.

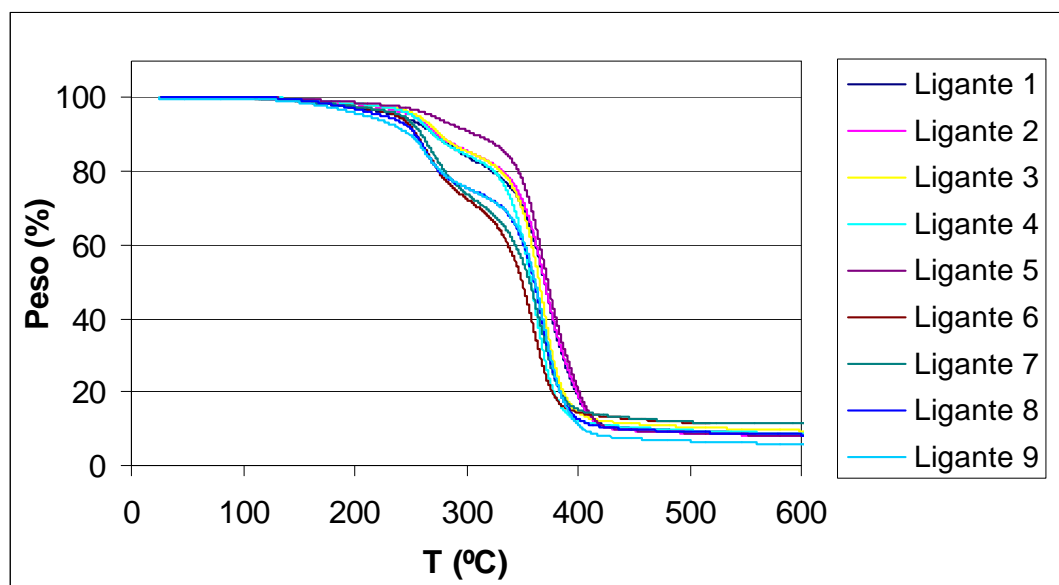
#### **5.2.2.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)**

Los análisis termogravimétricos tienen como fin estudiar el intervalo de temperaturas de degradación del sistema ligante, lo que ayudará a diseñar correctamente el ciclo térmico necesario para llevar a cabo su eliminación una vez que los feedstocks hayan sido moldeados. El utilizar sistemas ligantes multicomponentes presenta un factor ventajoso en el desarrollo del moldeo por inyección de polvos, ya que presentan un intervalo de degradación mucho más amplio que el que corresponde a los componentes puros. Este aumento del intervalo de degradación es muy beneficioso durante la etapa de eliminación (debinding), debido a que ésta se produce de manera más progresiva y se puede ejercer un mejor control del proceso de degradación<sup>15</sup>.

Analizando la figura 5.9 se puede ver que ninguno de los ligantes llega a eliminarse al 100% dejando residuos que pueden ser perjudiciales para el debinding térmico, además es necesario saber que una pendiente pronunciada implica un menor intervalo de temperaturas y una degradación más rápida del sistema ligante. Esto significa que durante la etapa de eliminación podrán surgir problemas tales como, microfisuras y defectos en las piezas finales. Por ello, será conveniente utilizar aquel ligante que presente gráficamente pendientes más suaves, es decir, aquel en el que la degradación se produzca de una manera más progresiva. Este hecho, hace posible un mayor control de la etapa de eliminación posterior logrando piezas de mayor calidad.

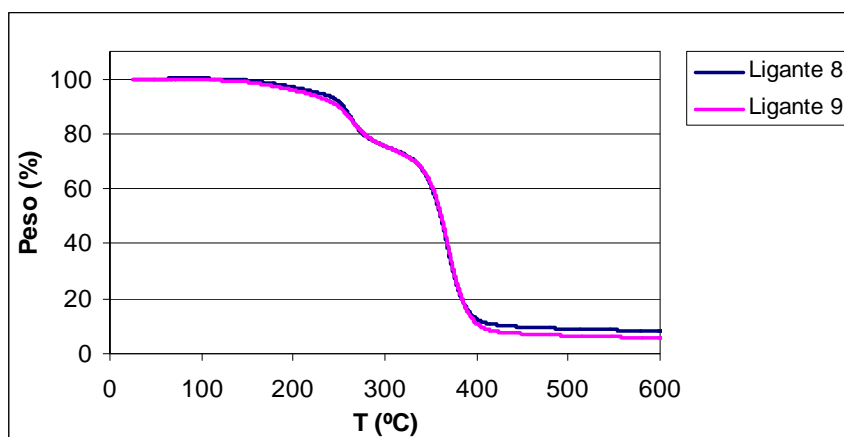
A simple vista el comportamiento de los ligantes no presenta grandes diferencias respecto al intervalo de degradación, hecho que resulta coherente al estar compuestos de los mismos constituyentes modificando únicamente el porcentaje de los mismos en las mezclas. Se puede observar que en todos los casos la descomposición se inicia a partir de los 150 °C y finaliza a unos 420 °C. De esta manera se consigue alcanzar un amplio intervalo de temperaturas tal y como se requiere en beneficio del proceso.

Sin embargo, existen mayores diferencias en cuanto al escalonamiento en que se produce la descomposición. Comparando el comportamiento de las diferentes mezclas (ver figuras 5.9 y 5.10) se puede observar que los sistemas ligantes 6, 8 y 9 muestran una degradación progresiva distinguiéndose en ella varias etapas. Las mezclas mencionadas poseen el mayor porcentaje de glicerina en su composición (19% de glicerina) y para los tres casos se aprecia una primera caída que se atribuye a la descomposición de la glicerina y una segunda caída más evidente achacable a la descomposición del acetato butirato de celulosa. El conjunto de ambas hace que la descomposición del ligante tenga lugar de una forma más gradual y escalonada por lo que estos sistemas ligantes son más apropiados para el moldeo por inyección de metales. En los demás casos, en los que el porcentaje de glicerina es menor, la degradación es menos progresiva lo que resulta perjudicial en este proceso.



**Figura 5.9:** Comparativa de los diagramas obtenidos mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de todos los ligantes fabricados.

En la figura 5.10 se muestran únicamente los ligantes 8 y 9 para observar de mejor forma el amplio y escalonado intervalo de temperaturas que presentan. Desde este punto de vista, son los ligantes que poseen unas mejores características y en ellos se pueden apreciar claramente dos etapas de descomposición, la primera correspondería a la glicerina y la segunda al acetato butirato de celulosa.



**Figura 5.10:** Comparativa de los diagramas obtenidos mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de los ligantes 8 y 9.

### 5.2.3. SELECCIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

Evaluando los resultados alcanzados hasta el momento se seleccionaron los ligantes 8 y 9 para la elaboración de los feedstocks. Recordamos su composición exacta:

- **Sistema Ligante 8:** 70% Acetato butirato de celulosa, 10% Polietilenglicol, 19% Glicerina y 1% AE.
- **Sistema Ligante 9:** 65% Acetato butirato de celulosa, 15% Polietilenglicol, 19% Glicerina y 1% AE.

A la hora de elegir las mezclas a utilizar como ligantes, además de basarnos en los resultados favorables del análisis termogravimétrico que revelan un mejor comportamiento de estos ligantes al ser sometidos a la etapa de eliminación permitiendo que se produzca de forma progresiva y escalonada, se tuvieron en cuenta por encima del resto dos aspectos como son:

1. Ofrecer los valores óptimos más bajos posibles de par de torsión favoreciendo las etapas de mezclado e inyección, hecho que cumplen ambos ligantes.
2. Que su composición minimice en todo lo posible la emisión de CO<sub>2</sub> en el momento de su eliminación. Por ello, su composición se basa en un elemento derivado de la celulosa como es el CAB. Con ello se pretende que el sistema ligante proceda, en medida de lo posible, de un producto natural como es la celulosa y no de un producto artificial y altamente contaminante como es el petróleo utilizado en la mayoría de casos precedentes de la tecnología MIM.

El hecho de descartar el ligante 6 se debe a que al tener un 80% de acetato butirato de celulosa, frente a 70% y 65% de los anteriores, implicaría mayores costes del proceso siendo éste el elemento menos económico de los que forman parte de los ligantes. Así, se trata de establecer un equilibrio entre un ligante respetuoso con el medio ambiente siendo viable económicamente sin incurrir en elevados costes. Además, el CAB deja residuos tras su eliminación por lo que tampoco sería conveniente que el ligante tuviera presente un porcentaje de CAB tan elevado en su composición.

Una vez seleccionados dos sistemas ligantes muy similares se mezclaron con dos tipos de polvos metálicos diferentes para fabricar todos los feedstocks.

1. El ligante 8 se mezcló con los polvos de acero 316L (acero inoxidable).
2. El ligante 9 con polvos de acero T15 (acero de herramientas).

### 5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS FEEDSTOCKS

Con los sistemas ligantes de trabajo seleccionados se fabricaron los diferentes feedstocks tal y como se detalló en el "Procedimiento Experimental" (apartado 4.2.5). En la tabla 5.10 se exponen todas las mezclas realizadas, antes de entrar en detalle en la caracterización de las mismas.

POLVOS DE ACERO 316L								
Feedstock	% Vol Polvo	% Vol ligante 8	m <sub>polvo</sub> (g)	m <sub>CAB</sub> (g)	m <sub>PEG</sub> (g)	m <sub>GLI</sub> (g)	m <sub>AE</sub> (g)	m <sub>HDPE</sub> (g)
1	55	45	210,38	18,91	5,16	2,74	0,21	0
2	55	45	210,38	18,91	2,65	5,21	0,21	0
3	60	40	229,51	16,81	2,35	4,63	0,19	0
4	65	35	248,63	14,71	2,06	4,05	0,16	0
10	58	42	220,49	14,66	3,31	4,34	0,17	1,92
11	58	42	220,49	13,03	2,94	3,86	0,15	3,85
POLVOS DE ACERO T15								
Feedstock	% Vol Polvo	% Vol ligante 9	m <sub>polvo</sub> (g)	m <sub>CAB</sub> (g)	m <sub>PEG</sub> (g)	m <sub>GLI</sub> (g)	m <sub>AE</sub> (g)	m <sub>HDPE</sub> (g)
5	55	45	217,65	17,56	3,97	5,21	0,21	0
6	58	42	229,52	16,39	3,71	4,86	0,19	0
7	60	40	237,43	15,61	3,53	4,63	0,19	0
8	63	37	249,3	14,44	3,26	4,28	0,17	0
9	65	35	257,22	13,66	3,09	4,05	0,16	0
12	58	42	229,52	14,66	3,31	4,34	0,17	1,92
13	58	42	229,52	13,03	2,94	3,86	0,15	3,85

Tabla 5.10: Composición de todos los feedstocks fabricados.

### 5.3.1. HOMOGENEIDAD Y OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA SÓLIDA DEL FEEDSTOCK

Es necesario tener la certeza de que el feedstock fabricado es lo suficientemente homogéneo y fluido como para llevar a cabo el proceso MIM de forma satisfactoria. Un alto grado de homogeneidad reduce los posibles problemas de separación de los componentes del feedstock durante la inyección y asegura una buena uniformidad del proceso durante las etapas de moldeo y sinterización, además de un mejor control dimensional de las piezas finales<sup>20</sup>.

Para conseguir la carga óptima de polvo en el feedstock y tener una idea del grado de homogeneidad, este será evaluado a través de una inspección visual, de medidas de densidad y de medidas del par de torsión.

#### 5.3.1.1. INSPECCIÓN VISUAL

Con el reconocimiento visual de los feedstocks, nada más ser extraídos del interior del equipo mezclador, se pretende hacer una primera evaluación de su homogeneidad y conocer así si son adecuados para llevar a cabo con ellos el proceso MIM o, por el contrario, quedan descartados sin necesidad de realizar más análisis adicionales.

A continuación se exponen los resultados correspondientes a la inspección visual de todos los feedstocks fabricados, los cuales se complementarán posteriormente con el estudio de la evolución del par de torsión y las densidades obtenidas para cada mezcla.

- **Feedstock 1**: 55% polvo acero 316L, 45% ligante (70% CAB, 19% PEG, 10% GLI, 1% AE). Nada más extraerlo de la mezcladora, antes de que empiece a enfriarse y solidificar, presenta un aspecto poco fluido que parece poco conveniente de cara a la etapa de inyección.
- **Feedstock 2**: 55% polvo acero 316L, 45% ligante (70% CAB, 10% PEG, 19% GLI, 1% AE). Queda algo más fluido que el anterior pero sin llegar a ser lo suficientemente adecuado como para poder inyectarlo sin problemas.
- **Feedstock 3**: 60% polvo acero 316L, 40% ligante (70% CAB, 10% PEG, 19% GLI, 1% AE). Aparentemente presenta una fluidez correcta, pero se solidifica demasiado rápido lo que sería un inconveniente en la etapa de inyección ya que el molde no puede alcanzar temperaturas tan elevadas como la mezcladora. Siendo así, el feedstock se solidificaría antes de completarse el llenado completo del molde.
- **Feedstock 4**: 65% polvo acero 316L, 35% ligante (70% CAB, 10% PEG, 19% GLI, 1% AE). Tiene una apariencia demasiado sólida además de parecer poco homogéneo. Posee un aspecto arenoso que indica un mezclado incorrecto no siendo el más adecuado.
- **Feedstock 5**: 55% polvo acero T15, 45% ligante (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI, 1% AE). No es homogéneo del todo, se observa una pequeña segregación de un componente que podría ser la glicerina o el polietilenglicol.
- **Feedstock 6**: 58% polvo acero T15, 42% ligante (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI, 1% AE). Se parece bastante al anterior, aunque es ligeramente más homogéneo.

- **Feedstock 7:** 60% polvo acero T15, 40% ligante (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI, 1% AE). Tiene un aspecto muy viscoso, aunque la homogeneidad parece ser adecuada.
- **Feedstock 8:** 63% polvo acero T15, 37% ligante (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI, 1% AE). Presenta una viscosidad y homogeneidad adecuadas y los fragmentos que quedan adheridos a los rodillos de la mezcladora se desprenden con facilidad una vez enfriados por lo que puede ser útil a la hora de extraer del molde las piezas fabricadas.
- **Feedstock 9:** 65% polvo acero T15, 35% ligante (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI, 1% AE). A simple vista no se aprecian diferencias con el anterior feedstock y su comportamiento es prácticamente el mismo.

Hasta aquí se han descrito las mezclas sin polietileno de alta densidad (HDPE) en su composición. En cambio, las cuatro últimas mezclas que se describen a continuación poseen entre un 10 y un 20% de HDPE.

- **Feedstock 10:** 58% polvo acero 316L, 42% ligante (58,5% CAB, 13,5% PEG, 17,1% GLI, 0,9% AE, 10% HDPE). Respecto a la homogeneidad tiene un aspecto correcto y podría ser suficientemente viscoso aunque sería conveniente que fuera algo más fluido.
- **Feedstock 11:** 58% polvo acero 316L, 42% ligante (52% CAB, 12% PEG, 15,2% GLI, 0,8% AE, 20% HDPE). Bastante parecido al anterior, simplemente reseñar una ligera mejoría en el aspecto de la viscosidad siendo este mínimamente más fluido.
- **Feedstock 12:** 58% polvo acero T15, 42% ligante (58,5% CAB, 13,5% PEG, 17,1% GLI, 0,9% AE, 10% HDPE). No muestra ningún tipo de segregación, parece que los componentes se han mezclado correctamente ofreciendo una apariencia de homogeneidad adecuada. Visualmente fluye bastante bien hasta solidificar.
- **Feedstock 13:** 58% polvo acero T15, 42% ligante (52% CAB, 12% PEG, 15,2% GLI, 0,8% AE, 20% HDPE). Muy similar al anterior, la única diferencia es que se aprecia una menor viscosidad, es decir, fluye con mayor facilidad tal y como es conveniente.

### 5.3.1.2. EVALUACIÓN DEL PAR DE TORSIÓN

El estudio de la evolución del par de torsión durante el proceso de mezclado se llevó a cabo para determinar el contenido de polvo máximo que los distintos feedstocks pueden albergar presentando una microestructura con una composición uniforme y un comportamiento adecuado.

La curva del par de torsión facilita información sobre el grado de homogeneidad de las mezclas polvo-ligante<sup>43</sup>. Un feedstock será más homogéneo cuando su curva de par se estabilice, es decir, presente una mínima variación alrededor de un determinado valor (esta variación es conocida como "ruido" y debe ser mínima para poder considerar el feedstock homogéneo) o, si fuera posible, cuando el par de torsión alcance un valor constante.

La figura 5.11 muestra la evolución del par de torsión de todas las mezclas polvo-ligante respecto al tiempo del proceso de mezclado trabajando a una temperatura de 150°C y siendo la velocidad de giro de los rotores de la mezcladora de 42 rpm.

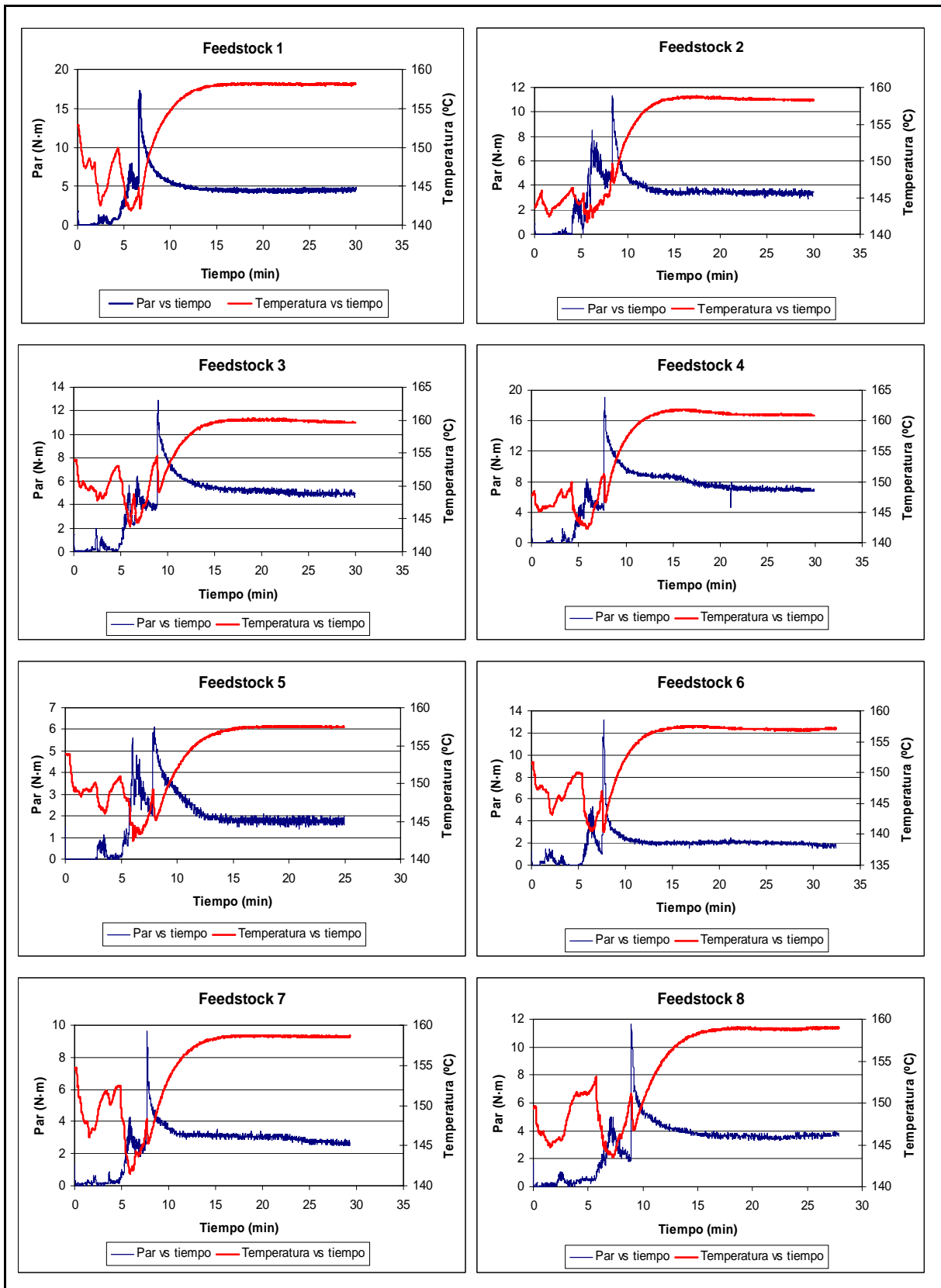
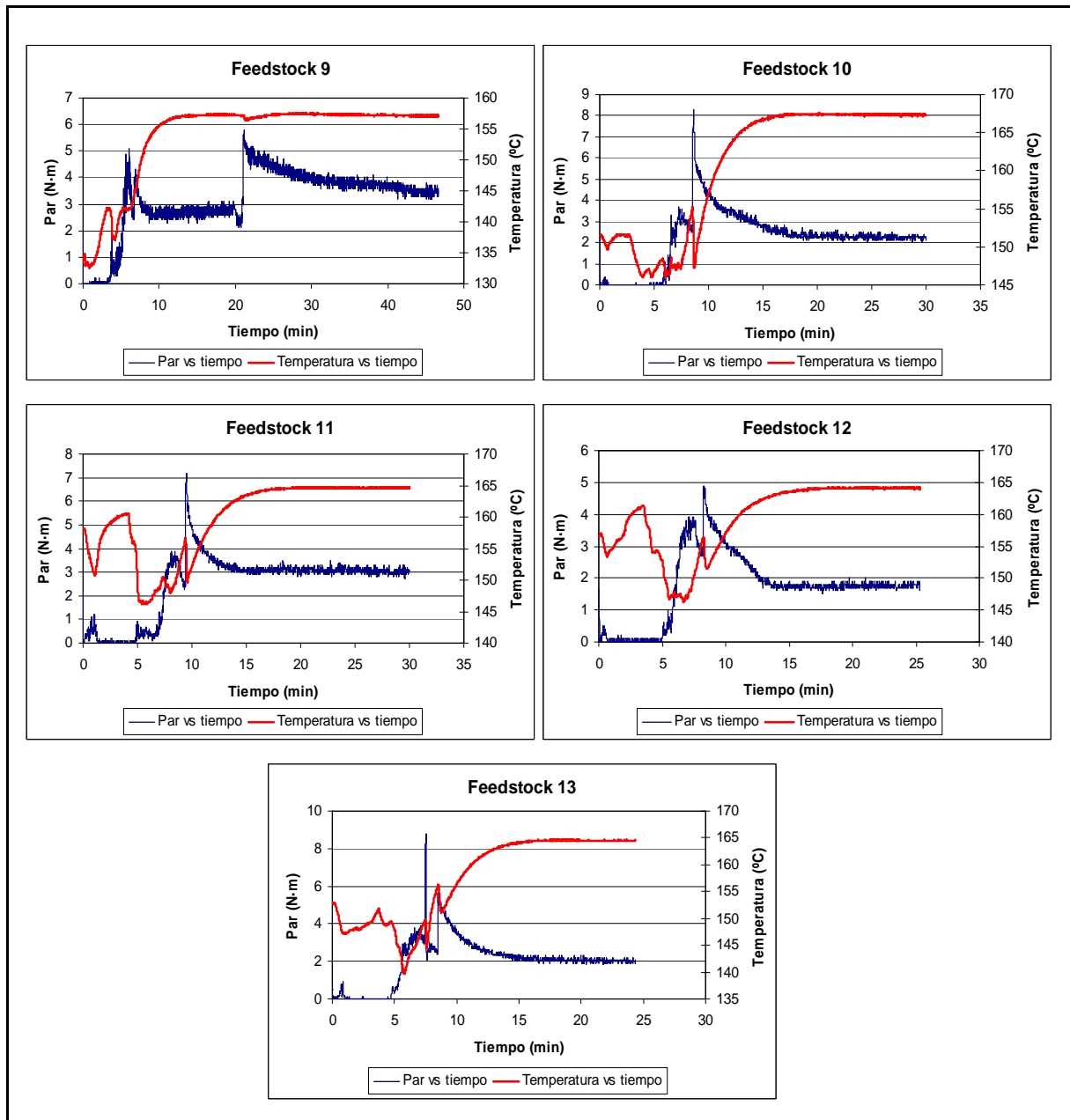


Figura 5.11: Evolución del par de torsión de las diferentes mezclas polvo acero-sistema ligante.



**Figura 5.11:** Evolución del par de torsión de las diferentes mezclas polvo acero-sistema ligante.

Analizando las gráficas se puede apreciar que el valor del par de torsión muestra varios “picos” en todos los casos. Dichos “picos” corresponden con las diferentes adiciones de polvo, momento en el que además, se produce una disminución parcial de la temperatura de la mezcla como es de esperar. A continuación hay un descenso del valor de par de torsión correspondiente a la dispersión del polvo, ruptura de aglomerados y homogeneización de la mezcla hasta alcanzar un valor constante en el que el par de torsión no varía y que se conoce como valor en estado estacionario, en el cual la temperatura de la mezcla también ha alcanzado un valor constante. Dicho valor se alcanzó más rápido a medida que la proporción de polvo presente en la mezcla era menor.

Al aumentar el contenido en polvo del feedstock, llega un momento en el que se alcanza la carga sólida crítica en volumen (CCVP) que el sistema ligante es capaz de albergar. Este hecho se puede identificar a través de la curva del par de torsión de la mezcla debido al gran aumento de la fluctuación en el valor del



“torque” (aumento del ruido). Para este contenido de polvo, la mezcla no consigue alcanzar un valor del par de torsión estacionario a lo largo de todo el tiempo de mezcla. Este hecho se observa claramente en la gráfica del feedstock 9 correspondiente a un 65% de polvo.

Por el contrario, el feedstock 5 con un 55% y los feedstocks 6, 12 y 13 con un 58% de contenido en polvo respectivamente son los que mejores condiciones presentan para ser utilizados en la tecnología MIM tal y como se contempla en la gráfica anterior. Se puede observar que se corresponden con el valor del par de torsión más bajo (alrededor de 1,9 N·m) y son los que muestran una menor fluctuación de dicho valor permaneciendo éste prácticamente constante los últimos 15 minutos de mezclado.

Comparando estos resultados experimentales con los teóricos, expuestos anteriormente y en los que la carga crítica en volumen de polvo (CCVP) para ambos polvos era de un 55%, se puede observar que ninguno de los cuatro feedstocks mencionados posee un porcentaje de polvo menor al crítico teórico. Dado que la carga óptima de polvo es, como norma general, entre un 2% y un 5% en volumen menor que la carga crítica<sup>12</sup>, la carga óptima para ambos polvos de acero debería estar comprendida entre el 50% y el 53%, aunque estas proporciones pueden cambiar dependiendo de las características de la mezcla polvo-ligante objeto de estudio.

El estudio visual de las mezclas fabricadas toma una notable importancia debido a que permite identificar cuándo comienza la aparición de partículas de polvo libres, lo que indica que el sistema ligante ya no es capaz de cubrir todo el polvo metálico. La aparición de estas partículas de polvo libres va acompañada de un notable aumento de viscosidad y de un cambio de la apariencia del material que pierde su aspecto viscoso y adquiere un aspecto sólido. Estos cambios indican que se ha alcanzado la carga crítica y que, por tanto, comienza a reducirse la homogeneidad de los materiales fabricados.

Por esta razón y ante el buen comportamiento visual presentado, se decidió continuar trabajando con los feedstocks mencionados y llevar a cabo la etapa de inyección, aún teniendo un contenido en polvo por encima de las cargas óptima y crítica teóricas. El hecho de trabajar con mezclas de elevado contenido en polvo puede dar lugar a problemas en la etapa de inyección como consecuencia del aumento de viscosidad, sin embargo, resulta ventajoso al llevar a cabo la etapa de “debinding” al tener que eliminar una menor cantidad de ligante.

### 5.3.1.3. DENSIDAD DE LOS FEEDSTOCKS

Una vez que los feedstocks son fabricados es necesario comprobar que el material obtenido es homogéneo para asegurar que las piezas en verde que se fabriquen se van a comportar igual a través de las siguientes etapas del proceso.

Para analizar la homogeneidad y asegurar que el proceso de mezclado de todos los componentes de los feedstocks fue correcto se midieron las densidades de tres muestras de cada feedstock fabricado. Los valores de densidad teórica fueron calculados empleando la regla de las mezclas a partir de las densidades reales de las materias primas empleadas en la fabricación de los feedstocks<sup>49</sup>. Por otra parte, la medida experimental de la densidad de cada una de las mezclas polvo-ligante se realizó con el picnómetro de helio.

En la tabla 5.11 se resumen los resultados obtenidos por ambos métodos. Como puede apreciarse tanto los valores de densidad obtenidos mediante el picnómetro de helio (densidad experimental), como con la regla

de las mezclas (densidad teórica) son muy similares, lo que indica un adecuado proceso de preparación de las mezclas.

En todos los casos, se puede apreciar que los valores de la densidad real o experimental son ligeramente menores que los teóricos. Esta pérdida de densidad se puede interpretar como la pérdida de una mínima cantidad de polvo que queda adherida a los rotores de la mezcladora y que no se mezcla con el ligante durante el proceso, así como a la existencia de porosidad en el material.

FEEDSTOCK	Densidad Teórica	Densidad Experimental	% Densidad Teórica
1	4,913	$4,856 \pm 0,007$	98,8
2	4,911	$4,839 \pm 0,008$	98,5
3	5,245	$5,179 \pm 0,008$	98,7
4	5,579	$5,531 \pm 0,006$	99,1
5	5,144	$5,102 \pm 0,007$	99,2
6	5,357	$5,319 \pm 0,007$	99,3
7	5,499	$5,444 \pm 0,006$	99,0
8	5,713	$5,679 \pm 0,008$	99,4
9	5,855	$5,817 \pm 0,006$	99,4
10	5,135	$5,092 \pm 0,007$	99,2
11	5,090	$5,023 \pm 0,006$	98,7
12	5,381	$5,324 \pm 0,008$	98,9
13	5,337	$5,287 \pm 0,007$	99,1

**Tabla 5.11:** Comparativa entre densidades teóricas y experimentales de los feedstocks.

### 5.3.2. SELECCIÓN DEL FEEDSTOCK

Una vez finalizada la fabricación de todas las mezclas en estudio se debe seleccionar aquella que mejor cumpla los condicionantes para llevar a cabo una inyección óptima.

Teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas en la inspección visual y con el fin de tener una visión general del comportamiento de todos los feedstocks fabricados, agrupamos la evolución del par de torsión de todos ellos para poder hacer una comparativa más precisa y seleccionar así el más adecuado según su homogeneidad y viscosidad (ver figura 5.12).

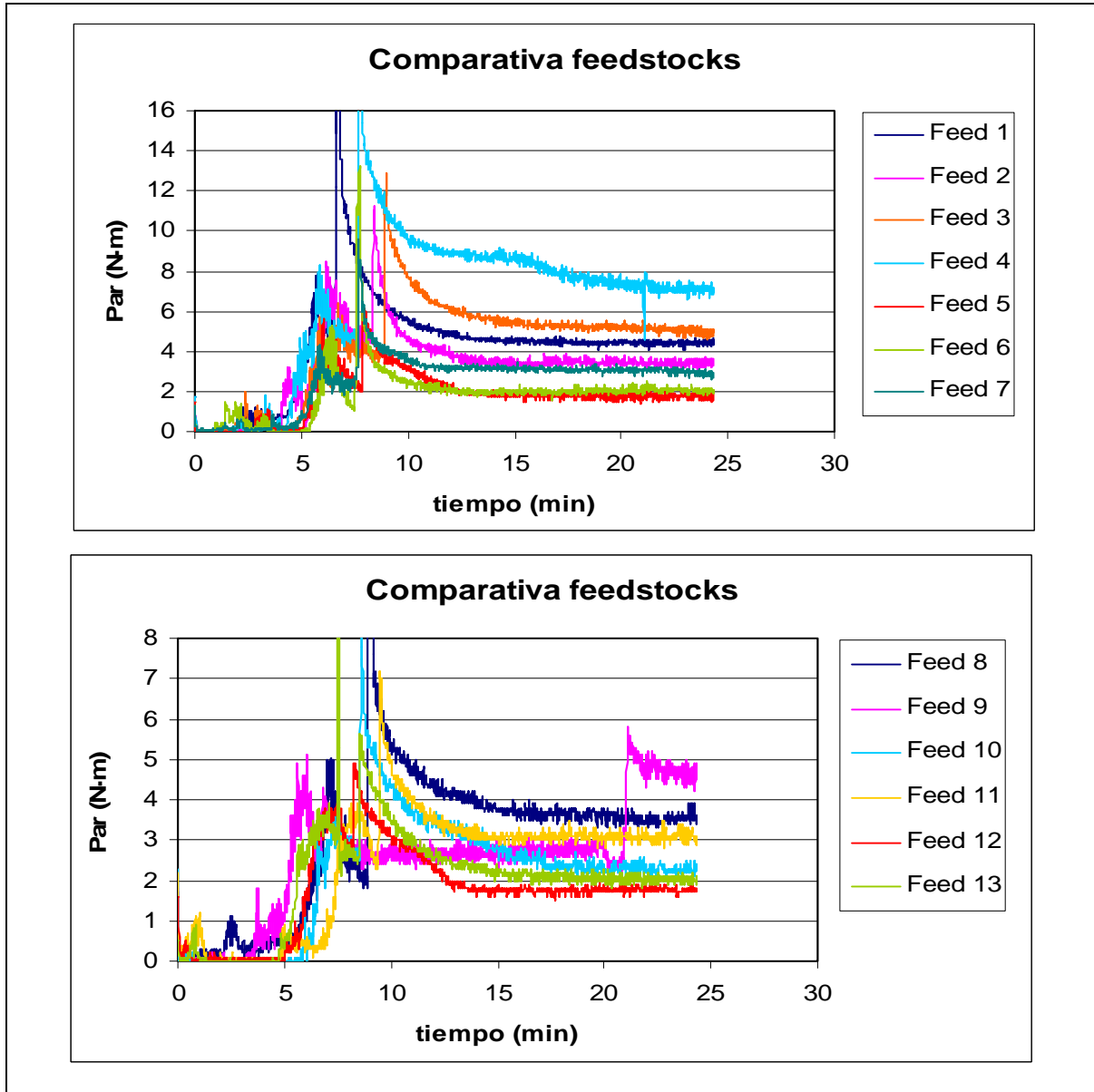


Figura 5.12: Comparativa de la evolución del par de torsión de los diferentes feedstocks.

Respecto a los resultados obtenidos en la inspección visual y en el análisis de la densidad, las mezclas presentan características similares y adecuadas para trabajar con ellas. En el reconocimiento visual apenas

se aprecian pequeñas segregaciones de glicerina o polietilenglicol observando un aspecto global de la mezcla adecuado con una buena viscosidad aparente y una elevada homogeneidad. En cuanto a la densidad se ha obtenido un porcentaje de su densidad teórica cercano al 99% para los feedstock 5, 6, 12 y 13.

Evaluando el par de torsión y según la información facilitada en la figura 5.12 puede observarse con una mayor claridad que los feedstocks 5, 6, 12 y 13 son los que manifiestan un mejor comportamiento para su posterior utilización en MIM tal y como ya se advertía en el apartado anterior. Ambos evidencian un valor del par de torsión más bajo que el resto, además presentan una mayor homogeneidad apreciable en una menor oscilación del valor del par, manteniéndose constante transcurridos 25 minutos desde el inicio del proceso de mezclado. Esta circunstancia permite asegurar que el material resultante va a presentar una composición homogénea y unas propiedades físicas reproducibles utilizando cualquiera de los feedstocks.

A pesar de ello se seleccionaron las mezclas con las que trabajar en el presente estudio, considerando las más adecuadas los feedstock 6, 12 y 13 que contienen todas ellas un 58% de polvo de acero T15 frente al feedstock 5 que posee un 55%. Aunque las mezclas 6, 12 y 13 muestran un valor del par de torsión ligeramente superior al feedstock 5, la diferencia es tan reducida que el hecho de que los feedstocks 6, 12 y 13 contengan un porcentaje mayor de polvo de acero (58%) hace que nos decanemos por ellos para utilizarlos en el desarrollo del proceso. El motivo es reducir la cantidad de sistema ligante a eliminar permitiendo minimizar la contaminación y tener un mayor control de la variabilidad dimensional de las piezas en la etapa de "debinding".

El inconveniente que pudiera surgir al trabajar con cargas de polvo tan elevadas es el hecho de dificultar la inyección de las piezas al disminuir la fluidez que aporta una mayor presencia de ligante.

Por otra parte, destacar que los feedstocks fabricados con polvos de acero T15 ofrecen un mejor comportamiento frente a los elaborados con polvos de acero 316L (con el mismo porcentaje y composición de ligante en ambos casos) para ser utilizados en la tecnología MIM de forma exitosa. Recordamos a continuación la composición de las tres mezclas seleccionadas con las que se continuará el proceso mediante la etapa de inyección:

- **Feedstock 6**: 58% polvo acero T15 y 42% ligante 9.

(65% CAB, 15% PEG, 19% GLI y 1% AE)

- **Feedstock 12**: 58% polvo acero T15 y 42% ligante 10.

(58,5% CAB, 13,5% PEG, 17,1% GLI, 0,9% AE y 10% HDPE)

- **Feedstock 13**: 58% polvo acero T15 y 42% ligante 11.

(52% CAB, 12% PEG, 15,2% GLI, 0,8% AE y 20% HDPE)

## 5.4. INYECCIÓN

Con las mezclas fabricadas y seleccionadas se procedió al granulado de las mismas, también conocido como molienda, para su mejor manejo, almacenamiento y posterior dosificación en la etapa de inyección. Los seis parámetros más importantes que controlan el desarrollo adecuado del proceso de moldeo son: temperatura de inyección, volumen de inyección, presión de inyección, temperatura del molde, velocidad de inyección y tiempo de enfriamiento.

### 5.4.1. PARÁMETROS DE INYECCIÓN ÓPTIMOS

Una vez que se ha determinado la cantidad óptima de polvo llega el momento de inyectar la mezcla polvo-ligante en el molde correspondiente para darle la forma deseada. En la etapa de inyección la pieza adquiere una geometría muy próxima a la geometría final por lo que un adecuado control de los parámetros involucrados en esta fase será de vital importancia para el éxito global del proceso<sup>7, 8</sup>. Para más detalle el molde utilizado permite obtener un tipo de probeta de geometría rectangular de longitud 59,15 mm; anchura 8,08 mm y espesor 4,00 mm.

La complejidad de la etapa de inyección radica en la gran cantidad de parámetros que hay que controlar para la obtención de piezas en verde libres de defectos. A continuación se presentan los parámetros más importantes a la hora de controlar el proceso. Los valores de operación de dichos parámetros, necesarios para alcanzar un resultado óptimo en la producción de las piezas se consiguieron después de realizar diferentes ciclos de inyección y fueron los mismos para los tres feedstocks utilizados (feedstocks 6, 12 y 13).

#### 5.4.1.1. TEMPERATURA DEL CILINDRO DE INYECCIÓN

Este es el primer parámetro que se debe fijar durante el proceso de inyección. Se escoge en función de las temperaturas de fusión y degradación de los componentes del sistema ligante teniendo en cuenta que la viscosidad del material a dicha temperatura debe ser adecuada para que el proceso de inyección se desarrolle sin problemas<sup>8</sup>. Después de llevar a cabo diversos procesos experimentales de inyección a diferentes temperaturas se llegó a la conclusión de que la temperatura óptima del cilindro de inyección para el feedstock utilizado es de **340°F (170°C)** que permite la fusión de todos sus componentes a la vez de ser lo suficientemente baja como para evitar que se produzca la degradación de ninguno de ellos.

#### 5.4.1.2. VOLUMEN DE INYECCIÓN

El volumen de inyección es específico para cada molde y depende del volumen de la pieza que se quiere inyectar<sup>21</sup>. Durante los primeros ciclos de inyección, el volumen de material utilizado fue insuficiente produciéndose un llenado incompleto del molde. Para evitar esta circunstancia se fue aumentando paulatinamente la cantidad a dosificar hasta conseguir un moldeo de la pieza adecuado, sin llegar a incurrir en un exceso de alimentación que hubiera producido rebabas en las piezas. El volumen idóneo que se determinó después de realizar varios ciclos fue de **2 cm<sup>3</sup>**.

#### 5.4.1.3. PRESIÓN DE INYECCIÓN

La presión de inyección se establece en función de la viscosidad del material y del volumen de la pieza que se desea inyectar y presenta una gran influencia sobre las propiedades de las piezas en verde. Así, a mayor viscosidad y mayor volumen la presión necesaria para lograr una correcta inyección será más elevada que en caso contrario<sup>8</sup>. Después de realizar diversos ciclos a diferentes presiones, la presión de inyección óptima con la que se trabajó y con la que se alcanzaron los mejores resultados fue de **1000 kPa**.

#### 5.4.1.4. TEMPERATURA DEL MOLDE

A la hora de escoger la temperatura adecuada del molde hay que tener en cuenta que la mezcla polvo-ligante debe solidificar completamente en el molde y adquirir una resistencia suficiente para mantener la forma adquirida en el interior del mismo. Además, es conveniente que sea lo más baja posible para acortar los tiempos del ciclo de inyección pero sin llegar a ser excesivamente baja, ya que pueden producirse defectos superficiales debido a un enfriamiento demasiado rápido de la pieza<sup>8</sup>. La temperatura óptima del molde se fijó en **120°C** ya que el desmoldeo de la pieza era sencillo, permitía el enfriamiento de la pieza en un tiempo razonable sin defectos.

#### 5.4.1.5. VELOCIDAD DE INYECCIÓN

Este parámetro controla el máximo valor de presión que se alcanza en el ciclo de inyección. Velocidades demasiado elevadas pueden producir un llenado deficiente debido a que queda aire atrapado, sin embargo, la utilización de velocidades demasiado bajas pueden producir desprendimiento de material debido a la solidificación o llenados insuficientes del molde<sup>21</sup>. Por otra parte, cuanto mayor sea la velocidad de inyección más rápido será el ciclo y menor su costo. La máquina inyectora de que se disponía en el laboratorio (AB Machinery modelo AB-400) no permitía variar la velocidad de inyección permaneciendo ésta fija durante todo el proceso, siendo de **0,5 cm<sup>3</sup>/s**.

#### 5.4.1.6. TIEMPO DE ENFRIAMIENTO

Los tiempos de enfriamiento deben ser lo más bajos posibles para reducir la duración de cada ciclo de inyección pero deben permitir que las piezas solidifiquen y adquieran la resistencia adecuada para no romperse durante la apertura del molde. A cargas de polvo más elevadas el tiempo necesario para que solidifiquen las piezas dentro del molde disminuye ya que la mayor carga metálica confiere al material una conductividad térmica más alta<sup>8</sup>. Este parámetro viene determinado en gran parte por las temperaturas de trabajo, tanto del cilindro de inyección (170 °C) como del molde (120 °C). Para el caso en estudio, el tiempo de enfriamiento idóneo que permitió un correcto desmoldeo de las piezas fue de **9 segundos**.

En la tabla 5.12 se expone un resumen de los parámetros óptimos de operación utilizados durante la etapa de inyección de las piezas tal y como se ha detallado.

PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN LA ETAPA DE INYECCIÓN	
PARÁMETRO	VALOR ÓPTIMO
Tª Inyección	170 °C
Volumen Inyección	2 cm <sup>3</sup>
Presión Inyección	1000 KPa
Tª Molde	120 °C
Velocidad Inyección	0,5 cm <sup>3</sup> /s
Tiempo enfriamiento	9 seg.

**Tabla 5.12:** Parámetros de operación óptimos durante la etapa de inyección.

## 5.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS EN VERDE

### 5.4.2.1. INSPECCIÓN VISUAL

Durante el proceso de fabricación de las piezas en verde, según se van realizando ciclos de inyección, es necesario inspeccionar visualmente las piezas obtenidas para poder determinar si los parámetros utilizados durante el moldeo son los idóneos o, por el contrario, es necesario modificarlos para obtener piezas sin defectos y de calidad. Como se ha explicado anteriormente, los parámetros de inyección deben ser elegidos y optimizados para la correcta fabricación de los componentes ya que la errónea elección de los mismos puede conducir a la aparición de defectos de forma o gradientes de densidad. Experimentalmente se inició la etapa de inyección trabajando bajo unos determinados parámetros que dieron lugar a diversos inconvenientes a la hora del desarrollo del proceso.

En un primer momento no se alcanzó el llenado total del molde como consecuencia de una temperatura demasiado baja del cilindro de inyección y del propio molde lo que impedía a la mezcla tener suficiente fluidez solidificando antes de completar el llenado del molde. Este hecho se solucionó aumentando ligeramente la temperatura tanto del cilindro como del molde, consiguiendo así una viscosidad adecuada de la mezcla.

Un segundo problema que surgió durante la inyección fue la presencia de rebabas en las piezas como resultado de una presión de inyección demasiado elevada. Este problema fue solventado reduciendo el valor de la presión de inyección hasta conseguir que las rebabas desaparecieran completamente de las piezas en verde inyectadas.

Como tercer y último inconveniente de importancia ocurrido en la inyección, citar las dificultades aparecidas en el desmoldeo de la pieza como consecuencia de un tiempo de enfriamiento excesivamente corto. Así, la pieza no solidificaba lo suficiente como para poder ser manejada, además de adherirse a las paredes del molde impidiendo una extracción adecuada del mismo. Como medida correctora se aumentó el tiempo de

enfriamiento hasta poder extraer la pieza del molde fácilmente y ofreciendo una resistencia en verde que permitiera su posterior manejo.

Con las citadas medidas correctoras las piezas obtenidas no mostraron defectos superficiales lo que, a falta de las medidas de densidad de los componentes en verde, es indicativo de que el proceso de inyección se ha llevado a cabo de manera satisfactoria.

#### 5.4.2.2. DENSIDAD DE LAS PIEZAS EN VERDE

Para evaluar la homogeneidad de los tres tipos de piezas inyectadas (con los feedstocks 6, 12 y 13) se determinó la densidad de éstas. Para ello se midieron con el picnómetro de helio cinco probetas aleatorias con el fin de minimizar el error cometido durante las mediciones y los resultados se compararon con las densidades teóricas y reales de los feedstocks (antes de realizar la inyección) obteniéndose la información que muestra la tabla 5.13:

Feedstock	Antes de la inyección	Antes de la inyección	Después de la inyección
	Densidad Teórica (Regla de las mezclas)	Densidad Real (Picnómetro He)	Densidad Real (Picnómetro He)
6	5,357	$5,319 \pm 0,007$	$5,364 \pm 0,005$
12	5,381	$5,324 \pm 0,008$	$5,386 \pm 0,006$
13	5,337	$5,287 \pm 0,007$	$5,343 \pm 0,006$

**Tabla 5.13:** Promedio de las densidades obtenidas para las piezas en verde.

Como puede apreciarse, el error de la densidad es muy pequeño, lo que representa un indicativo de la alta homogeneidad del feedstock así como de la buena reproducibilidad del proceso de inyección. Del mismo modo, se pueden comparar la densidad teórica y real del feedstock antes de la inyección. En este caso, las densidades reales son menores que las teóricas dado que existe cierta porosidad inicial en el feedstock, sin embargo, se comprueba que las densidades de los compactos en verde no varían significativamente respecto a los valores teóricos ya que al inyectar el feedstock bajo presión se elimina la porosidad existente en el material. Por tanto, se puede concluir que en el proceso de inyección se ha conseguido alcanzar la densidad en verde máxima (teórica) y reducir la segregación de las partículas de polvo respecto al ligante. El hecho de que la diferencia entre las densidades experimentales y teóricas sea mínima indica que la geometría se reproduce correctamente y que las piezas en verde poseen una porosidad muy baja de acuerdo a lo requerido para conseguir un procesado óptimo.

#### 5.4.2.3. RESISTENCIA A LA FLEXIÓN

Para caracterizar la resistencia en verde de las piezas fabricadas se midió la resistencia a la flexión utilizando una máquina universal de ensayos de flexión en tres puntos. Los resultados experimentales obtenidos en todos los ensayos realizados muestran una similitud en la resistencia en verde de las piezas presentando valores entre 5,42 y 9,90 MPa en todos los casos (ver tabla 5.14). Este hecho resulta coherente al haber



trabajado con feedstocks de mismo porcentaje en polvo de acero T15 (58%) y cuyas diferencias se resumen en una mínima variación de sus sistemas ligantes.

ENSAYO DE FLEXIÓN A 3 PUNTOS							
Ensayo	Probeta	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Deformación Máx. (%)	P máx. (N)	Flecha máx. (mm)	R <sub>F</sub> (MPa)
1	Feedstock 6	8,20	4,05	2,50	24,00	0,58	6,69
2	Feedstock 6	8,20	4,10	3,35	26,00	0,77	7,07
3	Feedstock 6	8,22	4,09	2,09	29,00	0,48	7,91
4	Feedstock 6	8,16	4,11	2,30	27,00	0,53	7,35
5	Feedstock 6	8,24	4,15	2,08	28,30	0,47	7,48
6	Feedstock 12	8,17	4,15	2,09	27,00	0,48	7,20
7	Feedstock 12	8,19	4,16	2,23	23,90	0,51	6,32
8	Feedstock 12	8,18	4,17	1,86	21,60	0,42	5,69
9	Feedstock 12	8,19	4,22	1,84	23,60	0,41	6,07
10	Feedstock 12	8,20	4,21	2,96	24,40	0,67	6,30
11	Feedstock 12	8,20	4,20	1,72	22,30	0,39	5,78
12	Feedstock 13	8,17	4,16	1,70	21,60	0,39	5,73
13	Feedstock 13	8,16	4,22	2,07	21,00	0,46	5,42
14	Feedstock 13	8,14	4,11	2,08	23,00	0,48	6,27
15	Feedstock 13	8,16	4,07	2,08	35,70	0,48	9,90
16	Feedstock 13	8,15	4,13	1,98	20,20	0,45	5,45

**Tabla 5.14:** Resultados obtenidos en el ensayo de flexión a tres puntos de las piezas en verde.

A la vista de los resultados cabe destacar que a medida que aumenta el contenido de polietileno de alta densidad (HDPE) en la composición de las piezas la resistencia en verde y la deformación máxima disminuyen. Por el contrario, según aumenta la presencia de acetato-butirato de celulosa (CAB) aumentan también la resistencia a flexión y deformación de las piezas en verde. Por ello el feedstock 6 ofrece una mayor resistencia en verde (7,5 MPa como promedio) y un mayor porcentaje de deformación máxima (entorno a 2,5%) con respecto a los demás feedstocks.

Otro aspecto de importante influencia en las propiedades mecánicas de las piezas, además de la composición, es la distribución del tamaño de partícula de los polvos. En este caso, los polvos utilizados no presentan la distribución del tamaño de partícula más deseada por lo que no favorecen excesivamente el

empaquetamiento basado en ocupación por parte de las partículas pequeñas de los espacios existentes entre las de mayor tamaño. Este hecho hace que los huecos existentes entre partículas de polvo actúan como micro-grietas<sup>10</sup>. El tamaño de estas micro-grietas provoca que, para una carga menor, se produzca un desarrollo de las mismas dando como resultado una rotura frágil del material. Todo esto se puede verificar a partir de los valores de deformación máxima obtenidos durante el ensayo, los cuales fueron inferiores en todos los casos al 3%.

A pesar de no presentar valores de resistencia en verde muy elevados y una deformación relativamente baja, la resistencia de los componentes fabricados con los tres feedstocks mostró en todos los casos ser suficiente para permitir su manipulación durante el proceso de producción.

## 5.5. ELIMINACIÓN DEL SISTEMA LIGANTE

Después del moldeo por inyección y de la caracterización de las piezas en verde, la siguiente etapa fue la eliminación del sistema ligante que sirvió como vehículo orgánico durante el moldeo de la pieza. Con este fin se emplearon tres técnicas, la eliminación térmica, la extracción con disolventes y la eliminación catalítica. A excepción de la extracción catalítica en la que se utilizó el ligante 9 y sus componentes, en la realización y el análisis de esta etapa se emplearon las piezas obtenidas con el "feedstock 6" constituido por un 58% de polvo acero T15 y un 42% del "ligante 9" (65% CAB, 15% PEG, 19% GLI, 1% AE). Las piezas procedentes de los "feedstocks 12 y 13" fueron desestimadas al presentar una menor resistencia en verde.

### 5.5.1. ELIMINACIÓN TÉRMICA

Para la eliminación térmica se hizo una partición por la mitad de cada una de las piezas en verde obteniendo así un mayor número de piezas de menores dimensiones con el fin de disponer de un muestreo mayor que permitiera llevar a cabo una investigación extensa. Para completar el proceso exitosamente, es necesario conocer cómo se produce la degradación del sistema ligante en su conjunto y tener en cuenta los puntos de fusión e intervalos de degradación de los constituyentes del sistema ligante. Según se ha mostrado con anterioridad en el apartado 5.2.2 del capítulo que nos ocupa, la descomposición del ligante se lleva a cabo en un intervalo comprendido entre los 200° C y 420 °C.

La metodología seguida se basa en introducir las piezas en un horno con control de atmósfera. Las atmósferas utilizadas en el proceso fueron variando en tramos sucesivos de 30 minutos, permaneciendo en todo momento la temperatura del horno a 300 °C. Así, las condiciones de trabajo fueron las que se presentan en la tabla 5.15:

Tª Horno (°C)	Tiempo (min)	Atmósfera
300	1 a 30	Oxígeno
	31 a 60	Nitrógeno
	61 a 90	Argón

**Tabla 5.15:** Condiciones de trabajo durante el "debinding térmico".

Con el objeto de tener un control dimensional de las piezas sometidas al “debinding térmico”, se realizaron mediciones de todas ellas antes de introducirlas en el horno y al finalizar la degradación térmica, momento en el cual se volvieron a medir una vez sacadas del horno y dejadas enfriar. Por otra parte, se pesaron todas las piezas tanto antes como después del proceso, para poder evaluar la eliminación de ligante alcanzada. Las medidas de longitudes y pesos efectuadas se muestran en la tabla 5.16.

ANTES DEL DEBINDING TÉRMICO				
MUESTRA	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Peso (g)
T1	29,92	8,37	4,65	5,0583
T2	29,73	8,43	4,51	4,9802
T3	29,61	8,51	4,46	4,9143
T4	29,53	8,80	4,43	4,9762
T5	29,07	8,92	4,39	4,9686
T6	30,00	8,94	4,49	5,0743
DESPUÉS DEL DEBINDING TÉRMICO				
MUESTRA	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Peso (g)
T1	29,71	8,26	4,05	4,6181
T2	29,35	8,31	4,07	4,5407
T3	29,42	8,41	4,07	4,4562
T4	29,50	8,42	4,08	4,6312
T5	28,97	8,77	4,00	4,5236
T6	29,81	8,83	4,07	4,5869

**Tabla 5.16:** Dimensiones y pesos de las piezas antes y después del “debinding térmico”.

Una vez concluida la degradación térmica bajo las condiciones comentadas, y con los datos expuestos en la tabla anterior, se procedió a calcular la variación sufrida por las piezas en cuanto a dimensiones se refiere (longitud, anchura y espesor). Adicionalmente, también se calculó la variación en peso sufrida que permitió obtener el porcentaje de ligante eliminado.

Como hecho destacable al finalizar el “debinding térmico”, reseñar que las piezas T3, T5 y T6 obtenidas presentaban defectos, oxidaciones y algunas grietas por lo que fueron desechadas para su estudio. Por el contrario, las piezas T1, T2 y T4 presentaban a simple vista una apariencia apropiada sin ningún tipo de defecto superficial.

En la tabla 5.17 se detallan los valores promedios de variación dimensional y de peso para aquellas piezas que no presentaban defectos significativos a simple vista. Analizando las dimensiones finales de las piezas se observa una reducción de volumen provocada por la eliminación de la porosidad y densificación del material como consecuencia de la ausencia de parte del sistema ligante en la composición.

<b>MUESTRA</b>	<b>Variación Largo (%)</b>	<b>Variación Ancho (%)</b>	<b>Variación Espesor (%)</b>	<b>Variación Peso (%)</b>
<b>T1</b>	-0,70	-1,31	-12,90	-8,70
<b>T2</b>	-1,28	-1,42	-9,76	-8,82
<b>T4</b>	-0,10	-4,32	-7,90	-6,93
<b>PROMEDIO</b>	<b>-0,69</b>	<b>-2,35</b>	<b>-10,19</b>	<b>-8,15</b>

**Tabla 5.17:** Variación dimensional y en peso de las piezas después del debinding térmico.

Según los resultados obtenidos se aprecia la contracción de las piezas, especialmente en cuanto al espesor se refiere en el que la disminución sufrida está alrededor del 10% y tal porcentaje puede estar motivado en el asentamiento de las partículas de polvo al recolocarse en los huecos provocados con la eliminación del ligante. Respecto a la longitud y la anchura de las piezas indicar que se produce también una ligera contracción aunque muy por debajo del valor del espesor. Estos valores alcanzados no son los más deseables ya que dificultan el conseguir una buena precisión dimensional.

Como aspecto más destacable, reseñar la pérdida de peso en todas las piezas (con un promedio del 8%) significativa de la eliminación de parte del sistema ligante que representa el 42% en volumen. Es decir, se ha conseguido eliminar el 81% del ligante presente en las piezas.

Las piezas resultantes tras el “debinding” son denominadas “piezas en marrón” y ofrecen una resistencia mecánica muy baja por lo que es imprescindible manipularlas con el máximo cuidado para evitar su rotura. En muchas ocasiones puede ser necesario el empleo de una etapa de presinterización para establecer uniones entre las partículas de polvo que componen las piezas con el objetivo de aumentar su resistencia y facilitar su manipulación<sup>50</sup>.

Uno de los factores de influencia que puede haber sido el origen de estos resultados es, principalmente, la morfología esférica de las partículas de polvo que provoca la poca retención de forma en la eliminación, tal y como sucede para este caso con el espesor.

En definitiva, podemos concluir que el ciclo de eliminación térmica diseñado no es el más adecuado ya que aunque se consigue eliminar un 81% del sistema ligante, las piezas resultantes no ofrecen una estabilidad y retención de forma suficientes además de presentar defectos en parte de ellas. Entre los factores que dan lugar a estos inconvenientes se puede citar, principalmente, a la eliminación poco progresiva que se ha efectuado (directamente se lleva a cabo a 300°C) favoreciendo la aparición de defectos y la variabilidad dimensional, y la morfología esférica del polvo la cual no es la más ventajosa para que las piezas mantengan, durante la etapa de eliminación, la forma adquirida.

### 5.5.2. ELIMINACIÓN CON DISOLVENTES

Esta técnica de eliminación se empleó para extraer la glicerina y el polietilenglicol. Se llevó a cabo sumergiendo las piezas en un baño de agua destilada a temperaturas de 50 y 65°C ya que tanto la glicerina como el polietilenglicol son solubles en ella a dicha temperatura, además de destacar su falta de peligrosidad y escaso impacto medioambiental. Una vez retiradas las piezas del recipiente con agua destilada se secaron e introdujeron durante 720 minutos en el interior de un horno a 50 y 65°C de temperatura, respectivamente. El objetivo era, por una parte, asegurar el secado completo de todas las piezas para que no interfiriera la presencia de agua en el análisis de los resultados y, por otra, tomarlo como punto de partida de una presinterización que estableciera mayor estabilidad de las piezas para un mejor manejo de las mismas. Durante esta etapa adquiere una gran relevancia el controlar el cambio dimensional producido por el hinchamiento de los compuestos poliméricos fruto de la absorción de disolvente que se produce durante el proceso y que puede conducir a la formación de grietas<sup>53</sup>.

Mediante esta etapa se consigue crear una red de porosidad en el interior de los componentes en un tiempo mucho más corto que si la eliminación del sistema ligante se realiza directamente mediante una única etapa de degradación térmica<sup>51</sup>. El mecanismo del proceso de extracción está constituido por cuatro etapas. En la primera se produce la difusión del disolvente en el ligante. A continuación, la porción soluble del ligante difunde en el disolvente. En la tercera etapa se produce la disolución del ligante en el disolvente dando lugar a una solución. Finalmente, esta solución constituida por el disolvente y el ligante difunde a través de la superficie del componente<sup>52</sup>.

La velocidad de extracción también varía dependiendo del material estudiado y, más concretamente, de la carga de polvo con la que se ha fabricado el feedstock. El tiempo requerido para la eliminación del ligante disminuye cuando el tamaño de partícula del polvo y la porosidad de los componentes aumentan<sup>52</sup>. Un incremento de la carga sólida implica que el polvo se encuentra más empaquetado. Este hecho provoca que los espacios entre partículas que ocupa el sistema ligante se reduzcan pasando a ser ocupados por partículas de polvo. Por tanto, un alto grado de empaquetamiento provoca que los canales entre partículas por los que debe penetrar el disolvente sean más estrechos y sinuosos con lo que se dificulta el proceso de extracción. Como medida preventiva a lo expuesto se decidió mantener algunas piezas sumergidas en agua hasta 470 minutos para tener la certeza de que la etapa de eliminación del ligante se completara.

En las tablas 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 y 5.22 se reflejan todas las mediciones efectuadas determinando la variación de peso y dimensiones que sufren las piezas a la finalización del "solvent debinding". Analizando la información plasmada en dichas tablas se puede sacar las conclusiones que se exponen.

En primer lugar, destacar que las piezas presentan una variabilidad dimensional prácticamente nula (la mayor variación es la disminución del espesor en un 0,82%) tanto en el momento en que son retiradas del disolvente como una vez transcurridos los 720 minutos que permanecen posteriormente en el horno. Esta estabilidad dimensional asegura poder reproducir el proceso con precisión.

En segundo lugar, se obtiene un descenso no muy elevado del peso de las piezas (se reduce un 1,88% al retirarlas del horno, es decir se elimina un 19% del ligante presente que representa un 56% de glicerina y polietilenglicol eliminados). El motivo de no alcanzar un porcentaje mayor al 56% se encuentra en las temperaturas de operación utilizadas (50°C y 65°C) siendo conveniente, a la vista de los resultados, trabajar con temperaturas algo más elevadas para favorecer la disolución de ambos componentes en el disolvente. Comparando ambos métodos de eliminación, en el "debinding térmico" se consigue una mayor eliminación de ligante (81%) aunque de una forma menos progresiva que implica una mayor variabilidad dimensional y

una mayor presencia de defectos en las piezas, impidiendo reproducir el proceso fácilmente. Por el contrario, con el "solvent debinding" llevado a cabo, se consigue una elevada retención de forma de las piezas, siendo su variabilidad dimensional prácticamente nula favoreciendo así la reproducción del proceso. Sin embargo, el 56% de glicerina y polietilenglicol eliminado no representa un resultado idóneo por lo que sería conveniente intentar mejorar dicho porcentaje en investigaciones futuras aumentando la temperatura del disolvente.

LONGITUDES Y PESOS INICIALES					
MUESTRA	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Peso (g)	Tª Agua (°C)
T1	19,21	8,27	4,02	3,2036	50
T2	19,85	8,21	4,02	3,3634	50
T3	19,25	8,22	4,04	3,2575	50
T4	20,45	8,27	4,03	3,4023	50
T5	18,32	8,26	4,02	3,0397	50
T6	20,49	8,25	4,00	3,3777	50
T7	19,64	8,30	4,02	3,2853	50
T8	18,98	8,26	4,02	3,2164	50
T9	19,80	8,30	4,05	3,3129	50
T10	19,54	8,26	4,01	3,2640	50
T11	20,05	8,25	4,01	3,3641	50
T12	19,07	8,35	4,03	3,2342	50
T13	19,87	8,31	4,05	3,3418	65
T14	19,40	8,27	4,09	3,2863	65
T15	18,94	8,25	4,03	3,1465	65
T16	19,88	8,24	4,05	3,2713	65
T17	19,57	8,26	4,03	3,2830	65
T18	18,77	8,28	4,04	3,1021	65
T19	19,43	8,40	4,05	3,2537	65
T20	19,25	8,34	4,02	3,1407	65
T21	20,00	8,45	4,01	3,4192	65

**Tabla 5.18:** Dimensiones y pesos iniciales de las piezas (antes de sumergirlas en agua).

LONGITUDES Y PESOS INTERMEDIOS (Al sacar las piezas del agua)						
MUESTRA	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Peso (g)	Tª Agua (°C)	t inmersión (min)
T1	19,26	8,27	4,01	3,1841	50	30
T2	20,01	8,22	4,02	3,3382	50	60
T3	19,52	8,22	4,03	3,2309	50	90
T4	20,41	8,26	4,02	3,3735	50	150
T5	18,10	8,31	4,01	3,0203	50	210
T6	20,47	8,29	3,98	3,3589	50	270
T7	19,53	8,30	4,02	3,2806	50	30
T8	19,01	8,25	4,02	3,2082	50	60
T9	19,80	8,30	4,06	3,2876	50	90
T10	19,66	8,24	4,00	3,2357	50	150
T11	20,03	8,20	4,00	3,3488	50	210
T12	19,36	8,50	4,03	3,2244	50	260
T13	19,99	8,30	4,14	3,3351	65	30
T14	19,50	8,28	4,26	3,2785	65	60
T15	19,13	8,22	4,21	3,1364	65	90
T16	19,84	8,22	4,19	3,2551	65	150
T17	19,76	8,24	4,19	3,2701	65	210
T18	18,71	8,24	4,04	3,0734	65	270
T19	19,30	8,35	4,01	3,1997	65	330
T20	19,08	8,31	3,96	3,1163	65	400
T21	20,50	8,38	3,97	3,3910	65	470

**Tabla 5.19:** Dimensiones y pesos intermedios de las piezas (al sacarlas del agua).

VARIACIÓN LONGITUDES Y PESOS INTERMEDIOS (Al sacar las piezas del agua)				
MUESTRA	Largo (%)	Ancho (%)	Espesor (%)	Peso (%)
T1	0,26	0,00	-0,25	-0,6124
T2	0,80	0,12	0,00	-0,7549
T3	1,38	0,00	-0,25	-0,8233
T4	-0,20	-0,12	-0,25	-0,8537
T5	-1,22	0,60	-0,25	-0,6423
T6	-0,10	0,48	-0,50	-0,5597
T7	-0,56	0,00	0,00	-0,1433
T8	0,16	-0,12	0,00	-0,2556
T9	0,00	0,00	0,25	-0,7696
T10	0,61	-0,24	-0,25	-0,8746
T11	-0,10	-0,61	-0,25	-0,4569
T12	1,50	1,76	0,00	-0,3039
PROMEDIO	0,21	0,16	-0,15	-0,5875
T13	0,60	-0,12	2,17	-0,2009
T14	0,51	0,12	3,99	-0,2379
T15	0,99	-0,36	4,28	-0,3220
T16	-0,20	-0,24	3,34	-0,4977
T17	0,96	-0,24	3,82	-0,3945
T18	-0,32	-0,49	0,00	-0,9338
T19	-0,67	-0,60	-1,00	-1,6877
T20	-0,89	-0,36	-1,52	-0,7830
T21	2,44	-0,84	-1,01	-0,8316
PROMEDIO	0,38	-0,35	1,56	-0,6543

Tabla 5.20: Variación de dimensiones y pesos sufrida por las piezas (al sacarlas del agua).



LONGITUDES Y PESOS FINALES (Después de secar en el horno toda la noche)						
MUESTRA	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Peso (g)	T <sup>a</sup> Horno (°C)	t en horno (min)
T1	19,25	8,23	3,99	3,1782	50	720
T2	19,70	8,20	3,98	3,3289	50	720
T3	19,38	8,19	3,99	3,2198	50	720
T4	20,38	8,23	3,99	3,3524	50	720
T5	18,13	8,19	3,96	2,9871	50	720
T6	20,34	8,23	3,96	3,3063	50	720
T7	19,57	8,25	3,98	3,2442	50	720
T8	19,08	8,24	4,01	3,1871	50	720
T9	19,76	8,28	4,05	3,2785	50	720
T10	19,65	8,24	3,99	3,2116	50	720
T11	19,95	8,19	3,99	3,3056	50	720
T12	19,31	8,47	4,02	3,1762	50	720
T13	20,02	8,32	4,05	3,3175	65	720
T14	19,19	8,27	4,09	3,2526	65	720
T15	18,95	8,21	4,02	3,1076	65	720
T16	19,82	8,21	4,07	3,2178	65	720
T17	19,55	8,23	3,99	3,2231	65	720
T18	18,67	8,21	4,02	3,0441	65	720
T19	19,18	8,28	3,96	3,1623	65	720
T20	19,08	8,27	3,89	3,0527	65	720
T21	20,34	8,38	3,95	3,3160	65	720

**Tabla 5.21:** Dimensiones y pesos finales de las piezas (al sacarlas del horno).

VARIACIÓN LONGITUDES Y PESOS (Finales después del horno-Iniciales)				
MUESTRA	Largo (%)	Ancho (%)	Espesor (%)	Peso (%)
T1	0,21	-0,48	-0,75	-0,7929
T2	-0,76	-0,12	-1,00	-1,0257
T3	0,68	-0,36	-1,24	-1,1573
T4	-0,34	-0,48	-0,99	-1,4667
T5	-1,04	-0,85	-1,49	-1,7304
T6	-0,73	-0,24	-1,00	-2,1139
T7	-0,36	-0,60	-1,00	-1,2510
T8	0,53	-0,24	-0,25	-0,9110
T9	-0,20	-0,24	0,00	-1,0384
T10	0,56	-0,24	-0,50	-1,6054
T11	-0,50	-0,73	-0,50	-1,7389
T12	1,26	1,44	-0,25	-1,7933
PROMEDIO	-0,06	-0,26	-0,75	-1,3854
T13	0,75	0,12	0,00	-0,7272
T14	-1,08	0,00	0,00	-1,0255
T15	0,05	-0,48	-0,25	-1,2363
T16	-0,30	-0,36	0,49	-1,6354
T17	-0,10	-0,36	-0,99	-1,8246
T18	-0,53	-0,85	-0,50	-1,8697
T19	-1,29	-1,43	-2,22	-2,8091
T20	-0,88	-0,84	-3,23	-2,8019
T21	1,70	-0,83	-1,50	-3,0182
PROMEDIO	-0,19	-0,56	-0,91	-1,8831

Tabla 5.22: Variación de dimensiones y pesos sufrida por las piezas (al sacarlas del horno).

VARIACIÓN LONGITUDES Y PESOS INTERMEDIOS (Al sacar las piezas del agua)				
PROMEDIO	Largo (%)	Ancho (%)	Espesor (%)	Peso (%)
PIEZAS 50°C	0,21	0,16	-0,15	-0,5875
PIEZAS 65°C	0,38	-0,35	1,56	-0,6543
VARIACIÓN LONGITUDES Y PESOS (Finales después del horno-Iniciales)				
PROMEDIO	Largo (%)	Ancho (%)	Espesor (%)	Peso (%)
PIEZAS 50°C	-0,06	-0,26	-0,75	-1,3854
PIEZAS 65°C	-0,19	-0,56	-0,91	-1,8831

**Tabla 5.23:** Resumen de la variación dimensional (%) sufrida por las piezas.

Por último, analizando los datos expuestos en las tablas presentadas, destacar dos aspectos considerables. Primero, se puede observar que la eliminación de glicerina y polietilenglicol aumenta a medida que la temperatura del disolvente y del horno aumentan. Segundo, el peso a la salida del horno de las piezas es considerablemente menor que al sacar las piezas del agua. Este hecho viene motivado por la absorción de humedad de las piezas hasta que es eliminada al introducirlas en el horno durante el tiempo y la temperatura indicados.

### 5.5.3. ELIMINACIÓN CATALÍTICA

Este fue el último tipo de eliminación que se intentó llevar a cabo con éxito a lo largo del proceso experimental, sin embargo, los resultados logrados no fueron los más adecuados tal y como se expone a continuación:

- **ENSAYO 1:** Se utiliza ácido peryódico con cada uno de los componentes del sistema ligante. Para continuar, se recuerdan las 4 probetas experimentales:

PROBETA 1: 05 g de ácido peryódico + 1 g de acetato butirato de celulosa (CAB).

PROBETA 2: 05 g de ácido peryódico + 1 g de polietilenglicol (PEG).

PROBETA 3: 05 g de ácido peryódico + 1 g de ácido esteárico (AE).

PROBETA 4: 05 g de ácido peryódico + 1 g de glicerina (GLI).

En el caso de la probeta 4, nada más entrar en contacto el ácido peryódico y la glicerina, y sin ningún aporte de calor, se produce de forma espontánea una reacción exotérmica liberando gran cantidad de gases de color rosa y cristalizando parte de la glicerina en el fondo de la probeta en forma de cristales con tonos muy oscuros (prácticamente negros). Para el resto de probetas ocurre prácticamente lo mismo en las tres, a temperatura ambiente no surge ninguna reacción pero en el momento que se empiezan a calentar el

polietilenglicol (PEG) comienza a descomponerse desprendiendo gases rosas que se van transformando hasta convertirse en gases negros con claros síntomas de degradación. Pasados apenas dos minutos de este suceso, ocurre exactamente lo mismo con el acetato butirato de celulosa (CAB) e inmediatamente después con el ácido esteárico (AE) con la única diferencia de que los gases emitidos por el ácido esteárico no llegan a tener un color tan oscuro como los anteriores.

- **ENSAYO 2:** Se utiliza ácido nítrico con el ligante 9 preparando las siguientes probetas.

PROBETA 1: 1 g de ligante 9 + 5 ml de ácido nítrico.

PROBETA 2: 1 g de ligante 9 + 2,5 ml de ácido nítrico + 2,5 ml de agua.

PROBETA 3: 1 g de ligante 9 + 1 ml de ácido nítrico + 4 ml de agua.

La forma de operar es la misma en los tres casos, se prepara la disolución ácida y se le añade 1 gramo de ligante 9. Las probetas se dejan durante 3 minutos a temperatura ambiente y, en ese momento, se calientan para acelerar la reacción.

En la probeta 1, después de 8 minutos de calentamiento, el ligante comienza a cambiar de color volviéndose amarillo, además de aparecer burbujas en toda su superficie. Rápidamente se va disolviendo y emitiendo mayor cantidad de gas amarillo cada vez de color más intenso. Transcurridos 10 minutos desde el comienzo del aporte de calor, los gases emitidos son muy abundantes y su colorido se vuelve cada vez más oscuro (casi negro) hasta que a los 16 minutos se tiene que retirar la probeta del calor al volverse inestable y empezar a producirse pequeñas explosiones.

La probeta 2 se mantiene invariable hasta los 13 minutos en los que el ligante comienza a volverse amarillo como en el caso anterior. La secuencia de hechos es exactamente la misma que en el caso anterior con la diferencia de que se van sucediendo algo más espaciados en el tiempo. Para la probeta 3 se obtienen los mismos resultados transcurridos 22 minutos por lo que se puede concluir que con ninguna de las tres probetas se han conseguido resultados satisfactorios debido a que los restos de ligante presentaban un claro estado de degradación a la finalización del proceso experimental.

- **ENSAYO 3:** Se utiliza acetona con el ligante 9.

En este último ensayo se calentó la acetona a 90°C durante 30 minutos y en este periodo de tiempo se consiguió fundir el ligante y eliminar parte del mismo mediante emisiones gaseosas sin apreciar ningún síntoma de degradación como había ocurrido en los ensayos anteriores. Una vez enfriado el ligante restante se procedió a su pesaje para evaluar la pérdida de peso obteniendo un 16% de ligante eliminado.

Como conclusión general de los ensayos experimentales llevados a cabo, en lo que a la eliminación catalítica se refiere, indicar que los dos primeros ensayos no se consideran adecuados para la eliminación del ligante utilizado ya que degradan los componentes y conllevarían a un deterioro de las piezas. Por el contrario, el último ensayo realizado con acetona, evita la degradación del sistema ligante pero no consigue eliminar un porcentaje adecuado del mismo (únicamente se elimina un 16%) por lo que convendría seguir investigando en dicha línea hasta conseguir una mayor eliminación de ligante.

*CAPÍTULO 6*  
*CONCLUSIONES*

---

# *CAPÍTULO 6*

## *CONCLUSIONES*

Las principales conclusiones que se pueden extraer de los resultados obtenidos en el trabajo experimental realizado durante el desarrollo de este Proyecto son las siguientes:

- Los dos polvos utilizados presentan características adecuadas para su procesamiento mediante la tecnología de moldeo por inyección de polvos metálicos (MIM). Cabe destacar por encima del resto, por una parte, la morfología esférica de sus partículas que implica una reducción de la viscosidad de la mezcla favoreciendo la etapa de inyección y, por otra, el pequeño tamaño de partícula (menor a 20  $\mu\text{m}$ ) que reduce la aparición de defectos en las piezas en verde obtenidas de la inyección.
- Los ligantes fabricados resultan novedosos en el procesamiento en estudio. Para todos los casos, su composición se basa mayoritariamente en un elemento derivado de la celulosa como es el acetato butirato de celulosa permitiendo reducir las emisiones de dióxido de carbono en el desarrollo del proceso.
- De acuerdo a la inspección visual, unida a la evaluación del par de torsión, los sistemas ligantes 8 y 9 con mayor presencia de glicerina en su composición (un 19%), son los que ofrecen una mayor homogeneidad de la mezcla y menor viscosidad siendo idóneos para esta tecnología.
- En cuanto a la caracterización térmica, los ligantes mencionados también resultan ser los que más ventajas aportan al proceso dando lugar a una descomposición gradual y escalonada disminuyendo así la posible aparición de defectos en las piezas durante la eliminación del ligante. Dicha etapa se inicia con la descomposición de la glicerina y va progresando paulatinamente con la descomposición del acetato butirato de celulosa hasta que se completa con el polietilenglicol.
- En la etapa de mezclado, la densidad de las mezclas polvo-ligante así como la evolución de su par de torsión durante el proceso de mezcla indican un elevado grado de homogeneidad para el caso de acero T15. Por el contrario, los "feedstocks" elaborados con polvos de acero 316L tienen una fluidez menos adecuada, además de tener una apariencia de menor homogeneidad, por este motivo se decidió desestimar el acero 316L y continuar el proceso usando únicamente los polvos de acero T15. El estudio visual de las mezclas polvo-ligante junto con la comparación del par de torsión permitió establecer que la carga óptima para la fabricación de "feedstock" es del 58% ("feedstocks" 6 y 12) en volumen de polvo de acero T15. Las mezclas con este contenido de polvo presentan una viscosidad y homogeneidad adecuadas para llevar a cabo el proceso de moldeo por inyección. Resumiendo, ambos polvos son válidos en MIM pero se selecciona el T15 al presentar mejores propiedades según las condiciones de trabajo seguidas.

- En la fase de inyección, una vez superados los problemas aparecidos inicialmente para conseguir un correcto llenado del molde, se consiguieron optimizar los parámetros más importantes para realizar el proceso. Esto permitió obtener piezas en verde sin defectos, con una densidad muy aproximada a la densidad teórica del "feedstock" fabricado. El hecho de conseguir densidades similares representa un indicativo de la alta homogeneidad y la ausencia de aire atrapado entre las partículas del "feedstock". Además hace pensar en la viabilidad del proceso para ser reproducible industrialmente con éxito.
- Analizando la resistencia en verde de las piezas, se desestimaron las procedentes de los "feedstocks" 12 y 13 para proseguir con la fase de eliminación al presentar una resistencia menor. Por el contrario, se seleccionó el "feedstock" 6 que se diferencia de los anteriores por la ausencia de polietileno de alta densidad en su composición y por un mayor porcentaje de acetato butirato de celulosa que confiere una mayor estabilidad de las piezas.
- En la siguiente etapa consistente en la eliminación del sistema ligante, se obtuvieron varias conclusiones según los diferentes métodos de eliminación realizados experimentalmente.

En primer lugar, y en lo que se refiere a la eliminación térmica llevada a cabo, se obtuvieron piezas en marrón que ofrecían una baja resistencia mecánica insuficiente para poder manejarlas sin romperse. Además, aunque la eliminación del ligante alcanzada es del 81%, la variabilidad dimensional de las piezas es considerable tal y como refleja el hecho de que el espesor, por ejemplo, se disminuía en un 10%. Esta baja resistencia y mínima retención de forma en las piezas es característica de polvos con morfología esférica.

En segundo lugar, se realizó una eliminación combinada, con disolventes y térmica. En este caso, la variabilidad dimensional de las piezas es prácticamente nula permitiendo, de esta manera, la reproducción del proceso a gran escala. Esta considerable disminución de la contracción de las piezas se debe a una etapa de eliminación más progresiva aunque, bien es cierto, que la eliminación de ligante es del 19%, siendo menor que en el caso anterior al estar orientada exclusivamente a la eliminación de la glicerina y el polietilenglicol de los que se consigue eliminar el 56%. Para dar continuación a la investigación efectuada se recomienda aumentar la temperatura del disolvente y de la eliminación térmica con el fin de alcanzar un intervalo de temperaturas que influya en todos los componentes del sistema ligante permitiendo alcanzar un mayor porcentaje de eliminación de ligante.

En tercer y último lugar, indicar que las eliminaciones catalíticas llevadas a cabo con ácido peryódico y ácido nítrico degradan los ligantes no siendo adecuadas para los componentes utilizados. Sin embargo, utilizando acetona se consigue eliminar un 16% del sistema ligante evitando su degradación. Respecto a los dos ensayos anteriores se ha conseguido evitar la degradación aunque el porcentaje de ligante eliminado es algo bajo frente a lo que sería idóneo para el proceso. Se podría aumentar el tiempo de acción de la acetona sobre el ligante (se recuerda que el experimental en este proyecto fue de 30 minutos) para intentar conseguir un mayor porcentaje de eliminación pero, en ese caso, el desarrollo de la etapa de eliminación sería demasiado lento y precisamente se busca todo lo contrario, una eliminación rápida y sin defectos en las piezas. En futuras investigaciones, una posible línea a seguir, sería buscar un medio ácido con características similares a la acetona que consiguiese actuar en mayor medida sobre los componentes del sistema ligante sin degradarlos hasta obtener un mayor porcentaje de eliminación sin aumentar el tiempo del proceso.

*CAPÍTULO 7*  
*LINEAS FUTURAS DE*  
*INVESTIGACIÓN*

---



## *CAPÍTULO 7*

### *LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN*

En base al trabajo experimental elaborado durante este Proyecto Fin de Carrera y a partir de los resultados conseguidos, se pueden desarrollar algunas líneas de investigación novedosas con el fin de descubrir mejoras futuras en la tecnología MIM. Para dar continuidad a esta línea de trabajo se recomiendan las siguientes:

1. En lugar de utilizar polvos atomizados en gas, convendría intentar optimizar el procesado mediante moldeo por inyección de polvos, utilizando polvos atomizados en agua que permitan abaratar los costes de producción y comparar los resultados con los datos obtenidos.
2. En cuanto a la morfología de las partículas de polvo, intentar minimizar la variabilidad de forma de las piezas durante la etapa de eliminación del ligante utilizando polvos de morfología irregular, sustituyendo así la morfología esférica utilizada. Además sería recomendable investigar con polvos que ofrezcan una distribución de tamaño de partícula más ancha con el fin de lograr aumentar la densidad de empaquetamiento ayudando a mejorar el control dimensional de las piezas.
3. Durante la caracterización de los "feedstocks" sería recomendable la realización de un estudio reológico para determinar el comportamiento viscoso de las mezclas polvo-ligante. Dicho trabajo permitiría establecer si el "feedstock" utilizado posee las características adecuadas para poder fluir y ser moldeado con éxito o, si por el contrario, no es apto para ser inyectado y deben realizarse cambios en su composición. Así, se podría analizar la composición idónea de las mezclas según el tipo de polvo utilizado permitiendo ampliar el alcance de las aplicaciones fabricando piezas de diversa naturaleza.
4. Profundizar en el desarrollo de la etapa de eliminación intentando conseguir un mayor porcentaje de ligante eliminado y conservando en mayor medida la estabilidad dimensional de las piezas en menores intervalos de tiempo. Para ello es aconsejable comparar los resultados obtenidos realizando, por una parte, una eliminación térmica a menor temperatura que permita controlar en mayor medida la contracción de las piezas. Por otra, llevar a cabo un ciclo de eliminación combinado (con disolventes y térmico) similar al expuesto pero aumentando tanto la temperatura del disolvente como la del horno para incidir en mayor medida en la descomposición del ligante y lograr una mayor eliminación del mismo conservando la precisión dimensional alcanzada. Por último, en la eliminación catalítica, desestimar la utilización del ácido peryódico y ácido nítrico debido a la degradación provocada en los ligantes e intentar potenciar la eliminación utilizando acetona u otro ácido de características similares.
5. Para finalizar, completar el proceso MIM en su totalidad diseñando y llevando a cabo experimentalmente la fase de sinterización. Según los resultados arrojados sería conveniente diseñar y optimizar nuevas rutas de sinterizado hasta alcanzar altas densificaciones de la piezas finales sin perder la forma.

*CAPÍTULO 8*  
*REFERENCIAS*  
*BIBLIOGRÁFICAS*

---

## *CAPÍTULO 8*

### *REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. R. M. German, "Powder Injection Molding". Metal Powder Industries Federation, Princeton, USA, 1990.
2. F. R. Morral, Emilio Jimeno, P. Molera, "Metalurgia general", Volumen 2. Editorial Reverté, S.A. 1985.
3. K. Schwartzwalder, "Injection Molding of Ceramic Materials", Ceramic Bulletin, 1949.
4. Serope Kalpakjian, Steven R. Schmid, Ulises rev. Téc. Figueroa López, "Manufactura, ingeniería y tecnología". Prentice Hall, 2002.
5. R.M. German, "A vision of the PIM Industry-Yesterday, Today and Tomorrow", Powder Injection Molding Technologies, 1998.
6. Mikell P. Groover, "Fundamentos de Manufactura Moderna", "Capítulo 18: Producción de polvos metálicos". Prentice Hall, 2002.
7. Maria Nuria Salán Ballesteros, "Tecnología de proceso y transformación de materiales". Ediciones UPC, 2005.
8. A. Nylund, T. Tumberg, H. Bertilsson, E. Carlstrom, I. Oleffjord, "Injection molding of gas and water-atomized stainless steel powders", International Journal of Powder Metallurgy, vol. 31, 1995.
9. H.C. Starck, H. Meinhardt, D. Fister, "Metal and ceramic powders for injection moulding", PIM-97, 1997.
10. R. Zauner, D. Heaney, J. Piemme, C. Binet, R.M. German. "The effect of powder type and power size on dimensional variability in PIM", Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 2002.
11. L.M. Resende, A.T. Prata, A.N. Klein, "Influence of Powder Geometry on Powder Injection Molding Process Parameters", Materials Science Forum, 2003.
12. Kishor M. Kulkarni, "A study of MIM feedstocks made with powders of different particle sizes", Advances in Powder Metallurgy, vol. 3, 1990.
13. R.M. German, "The importance of particle characteristics in powder injection molding", Reviews in Particulate Materials, vol. 1, 1993.

14. N. H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, "Production of metal matrix composite part by powder injection molding". *Journal of Materials Processing Technology*, 108, 2001.
15. C.I. Chung, B.O. Rhee, M.Y. Cao, C.X. Liu, "Requirements of binder for powder injection molding", in: *Advances in powder metallurgy proceeding, Powder metallurgy conference exhibition, MPIF, Princeton, USA, 1989*.
16. Yimin, H. Baiyun, Q. Xuanhui, "Improvement of rheological and shape retention properties of wax-based MIM binder by multi-polymer components", *Transactions Nonferrous Metals Society China*, vol. 9, 1999.
17. C. Karatas; A. Kocer; H.I. Unal, S. Saritas, "Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 152, 2004.
18. B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, J.M. Torralba, "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 119, 2001.
19. Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda; "Binder System for Micropowder Injection Molding", *Materials Letters* 48, 2001.
20. R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor. "Mixing and characterization of feedstock for powder injection moulding". *Materials Letters*, Vol. 46, 2000.
21. J.L. Arazo Urraca, "Manual del Inyectador: Inyección de Termoplásticos". *Plastic Comunicación*, S.L. Barcelona, España 1999.
22. K-S. Hwang. "Fundamentals of debinding processes in powder injection moulding". *Reviews in Particulate Materials*, Vol. 4, 1996.
23. R.M. German, "Theory of thermal debinding", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 23, 1987.
24. P. J. Vervoort, R. Vetter, J. Duszczek, "Overview of Powder Injection Molding". *International Powder Injection Moulding Symposium*. Penn State University. USA 1995.
25. J.R. Merhar. "Overview of Metal Injection Moulding", *Metal Powder Report*, 1990.
26. Y.C. Lam, Ying Shengjie, K.H. Lam, Jan Ma, K.C. Tam, S.C.M. Yu, "Investigation on thermal debinding of powder injection molding", *Materials Science Forum*, vol. 437-438, 2003.
27. Y.L. Fan, K.S. Hwang, S.C. Su, "Improvement of the dimensional stability of powder injection molded compacts by adding swelling inhibitor into the debinding solvent", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39A, 2008.
28. Donald F. Heaney, "Handbook of Metal Injection Molding", Woodhead Publishing, 2012.
29. Werner Abelhauser, Wolfgang von Hippel, Jeffery Allen Johnson, Raymond G. Stokes, "German Industry and Global Enterprise: BASF: The History of a Company Cambridge University Press", 2009.

30. R.M. German, "Manipulation of strength during sintering as a basis for obtaining rapid densification without distortion", *Materials Transactions*, vol. 42, 2001.
31. E. Dudrová, M. Besterčí, E. Rudnayová, "Contribution to the problem of the formation of necks between the particles in the process of sintering of compacts of copper powders", *Science of Sintering*, vol. 10, 1978.
32. R. Tandon, R.M. German, "Supersolidus-transient liquid phase sintering using superalloy powders", *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 30, 1994.
33. R. German, "Powder Injection Molding: Design and Applications. User's Guide". Innovative Material Solutions, Inc. USA. 2003.
34. R. M. German, "Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials" Vol. 5. Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1998.
35. R.M. German, R.G. Cornwall, "Powder Injection Molding: Year 2000 Market and Industry Report", *International Journal of Powder Metallurgy*, vol.37, 2001.
36. "Tool Steels Metals Handbook", Vol. 1, tenth ed., Properties and selection: Iron and high performance alloys, ASM International, Ohio, 1997.
37. M.T. Cuesta. "Manual 1. Acero inoxidable. Clasificación y características". Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable, CEDINOX, 2002.
38. Materiales y Procesos de Fabricación, Vol 1, E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, Editorial Reverté, S.A. 2ª Ed. Barcelona (2002).
39. Z. Y. Liu, N. H. Loh, S. B. Tor, K. A. Khor, Y. Murakoshi, R. Maeda, "Binder System for Micropowder Injection Molding". *Materials Letters*, 48, 2001.
40. Park, Min Soo, "Water-soluble binder of cellulose acetate butyrate/polyethylene glycol blend for powder injection holding", *Journal of materials science*, vol. 36, 2001.
41. L. Duxin, "Properties of feedstock with polyethylene-glycol binder". *Metal Powder Report*, vol. 57, 2002.
42. Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe, "Química orgánica industrial". Editorial Reverté, S.A., 1981.
43. S. Niederhauser, "Effect of Stearic Acid addition on rheology of metal powder/polymer blends". Thesis for the Master of Science Degree, Chalmers University of Technology, 2000.
44. "Manual de funcionamiento de la tecnología del analizador de la distribución del tamaño de partícula Mastersizer 2000".
45. MPIF 04:1985, "Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus", Metal Powder Industries Federation, 1985.

46. MPIF 46:1986, "Determination of Tap Density of Metal Powders", Metal Powder Industries Federation, 1986.
47. K. Roetenberg, R. Raman, C. Whitman, I. Snider, R.M. German, "Optimization of the Mixing Process for Powder Injection Molding", Powder Injection Molding Symposium, Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1992.
48. R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding", Materials Letters, vol. 46, 2000.
49. Guo-Jiun Shu, Kuen-Hyang Hwang. "High Density Powder Injection Molding Compacts Prepared from a Feedstock Containing Coarse Powders", Materials Transactions, vol. 45, 2004.
50. R.M. German, "Theory of thermal debinding", International Journal of Powder Metallurgy, vol. 23, 1987.
51. K.S. Hwang, H.K. Lin, S.C. Lee, "Thermal; solvent; and vacuum debinding mechanisms of PIM compacts", Materials Manufacturing Processes, vol. 12, 1997.
52. S.C. Hu, K.S. Hwang, "Length Change and Deformation of Powder Injection-Molded Compacts during Solvent Debinding", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31A, 2000.
53. Y.L. Fan, K.S. Hwang, S.C. Su, "Improvement of the dimensional stability of powder injection molded compacts by adding swelling inhibitor into the debinding solvent", Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 39A, 2008.
54. L. Nyborg, E. Carlstrom, A. Warren, H. Bertilsson. Powder Metallurgy. Vol. 41, 1998.